

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



TESIS DOCTORAL

Estudio de los P-Toluensulfonatos de Cobalto (II), Niquel (II) y Cadmio (II) y de las hidroxisales derivadas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Ángeles Martínez-Zaporta Loscertales

DIRECTOR:

Alejandro Guerrero Laverat

Madrid, 2015

T 546
MAR

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica

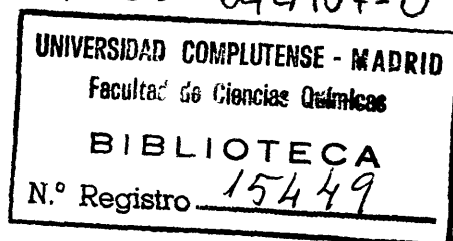
BIBLIOTECA UCM



5303528923

**ESTUDIO DE LOS P-TOLUENSULFONATOS DE
COBALTO (II), NIQUEL (II) Y CADMIO (II) Y
DE LAS HIDROXISALES DERIVADAS**

X-53-044107-0



M.^a Angeles Martínez-Zaporta Loscertales

Madrid, 1989

Colección Tesis Doctorales. N.º 66/89

© M.ª Angeles Martínez-Zaporta Loscertales

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria
Madrid, 1989
Ricoñ 3700
Depósito Legal: M-13638-1989**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas

ESTUDIO DE LOS P-TOLUENSULFONATOS DE
COBALTO (II), NIQUEL (II) Y CADMIO (II) Y
DE LAS HIDROXISALES DERIVADAS

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL
GRADO DE DOCTOR PRESENTA

M^a Angeles Martinez-Zaporta Loscertales

MADRID, 1988

ESTA TESIS DOCTORAL SE HA REALIZADO
EN EL INSTITUTO DE QUIMICA INORGANICA
"ELHUYAR" DEL CONSEJO SUPERIOR
DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS.

EL DOCTORANDO

M. A. Mtnez. - Zaporta Loscertales

M.A. Mtnez.-Zaporta Loscertales

EL DIRECTOR

A. Guerrero Laverat

A. Guerrero Laverat

A mis padres

El trabajo de investigación realizado en esta Tesis Doctoral, se ha llevado a cabo en el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" a cuyo director Dr. D. O. García Martínez, quiero agradecer las facilidades prestadas para la realización de la Tesis, así como su continuo interés y apoyo.

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. D. A. Guerrero Laverat, director de este trabajo, por las ideas que han permitido el inicio y la ejecución del mismo.

Igualmente, quiero expresar mi gratitud a las Dras. Dña. A. Ramírez García por su constante apoyo, y a Dña. F. Florencio, Dña. S. Martínez Carreras y Dña. C. Parada Cortina por la colaboración prestada.

Quiero dar las gracias también a Javier, sin cuya ayuda este trabajo no hubiera llegado a feliz término, a mis amigos y, a todas aquellas personas que, de alguna manera, han colaborado en la realización de esta Tesis.

INDICE

I N D I C E

I.- INTRODUCCION.	1
II.- PARTE EXPERIMENTAL..	13
1.- SINTESIS	
a.- SULFONATOS METALICOS..	14
b.- SALES BASICAS.	15
2.- METODO DE VOLUMEN FIJO.	17
a.- HIDROLISIS RAPIDA DE SOLUCIONES... ..	18
b.- HIDROLISIS RAPIDA DE SOLUCIONES SATURADAS CON PRECIPITADO... ..	22
c.- HIDROLISIS RAPIDA CON EXCESO DE ANION.	25
d.- HIDROLISIS INVERSA	26
e.- HIDROLISIS LENTA..	30
III.- METODOS EXPERIMENTALES.	34
1.- METODOS ANALITICOS.	35
2.- DIFRACCION DE RAYOS X..	37
a.- METODO DE POLVO... ..	37
b.- METODO DE CRISTAL UNICO... ..	38
3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA..	40
4.- MEDIDAS MAGNETICAS.	41
5.- ANALISIS TERMICO... ..	43
IV.- p-TOLUENSULFONATOS METALICOS. RESULTADOS Y DISCUSION	
1.- p-TOLUENSULFONATO DE COBALTO... ..	46
a.- ANALISIS QUIMICO, SOLUBILIDAD, DENSIDAD... ..	46
b.- ESTRUCTURA CRISTALINA.	48
c.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	55
d.- MEDIDAS MAGNETICAS	56
e.- COMPORTAMIENTO TERMICO	61

2.- p-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL	68
a.- ANALISIS QUIMICO, SOLUBILIDAD, DENSIDAD.	68
b.- DIFRACCION DE RAYOS X... ..	69
c.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA... ..	71
d.- MEDIDAS MAGNETICAS.. ..	74
e.- COMPORTAMIENTO TERMICO.. ..	77
3.- p-TOLUENSULFONATO DE CADMIO	85
a.- ANALISIS QUIMICO, SOLUBILIDAD, DENSIDAD.	85
b.-ESTRUCTURA CRISTALINA	87
c.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA... ..	95
d.- COMPORTAMIENTO TERMICO.. ..	99
e.- ANALISIS CINETICO DE LA DESHIDRATACION..	104
V.- PRODUCTOS DE HIDROLISIS. RESULTADOS Y DISCUSION	108
1.- HIDROXI-p-TOLUENSULFONATO DE COBALTO.	109
a.- PREPARACION.	110
b.- DIFRACCION DE RAYOS X... ..	116
RESULTADOS.. ..	117
ASIGNACION DE INDICES... ..	120
c.- ANALISIS QUIMICO	120
SOLIDOS	120
AGUAS MADRES	122
d.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA... ..	131
e.- COMPORTAMIENTO TERMICO.. ..	134
f.- SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA... ..	137
2.- HIDROXI-p-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL.. ..	141
a.- PREPARACION.	141
b.- DIFRACCION DE RAYOS X... ..	148
RESULTADOS.. ..	148
ASIGNACION DE INDICES... ..	150
c.- ANALISIS QUIMICO	150
SOLIDOS	150
AGUAS MADRES	153
d.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA... ..	169
e.- SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA... ..	172
f.- COMPORTAMIENTO TERMICO.. ..	175

3.- HIDROXI-p-TOLUENSULFONATO DE CADMIO.	180
a.- PREPARACION	180
b.- DIFRACCION DE RAYOS X..	185
RESULTADOS.	185
ASIGNACION DE INDICES..	187
c.- ANALISIS QUIMICO...	190
SOLIDOS	190
AGUAS MADRES...	191
d.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA..	206
e.- COMPORTAMIENTO TERMICO.	210
VI.- CONCLUSIONES	221
VII.- BIBLIOGRAFIA...	229

I.- INTRODUCCION.

I.- INTRODUCCION

El presente trabajo está constituido por estudios realizados sobre los p-toluensulfonatos de cobalto (II), níquel (II), y cadmio (II). Asimismo, se han realizado sus hidrólisis y, finalmente, se han caracterizado las hidroxisales obtenidas mediante estos procesos. Todo esto forma parte de un plan de investigación que se lleva a cabo en el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar". Entre otros fines, se pretende ampliar las investigaciones que, hasta ahora, recaían exclusivamente sobre las hidroxisales originadas por ácidos inorgánicos, al campo de las hidroxisales derivadas de los ácidos orgánicos.

En la naturaleza existen gran cantidad de hidroxisales de aniones inorgánicos, algunas de las cuales son conocidas y utilizadas desde hace años. Los primeros estudios científicos llevados a cabo sobre este tipo de materiales fueron realizados por Feitknecht alrededor de 1930. Más tarde, se interesaron por el tema numerosas escuelas de distintas partes del mundo. En el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar", se trabaja con este tipo de compuestos desde 1957.

Los métodos posibles de preparación de estos productos son muy variados, pero el más empleado en el laboratorio, consiste en tratar la sal neutra inicial con proporciones crecientes de agente hidrolizante elegidas por tanteo.

Los primeros estudios sobre hidroxisales sólo hacen referencia a la constitución de las hidroxisales precipitadas, despreciando las aguas madres. Posteriormente, se llegó a la conclusión de que cuando se alcanza el equilibrio aguas madres-precipitado, las concentraciones de las especies presentes en las aguas madres deben estar relacionadas con la composición

del precipitado. Esas relaciones fueron deducidas por Guerrero y col. (1), (2), para algunos tipos de hidroxisales. Así tuvo su origen la puesta a punto de tres métodos de precipitación de hidroxisales, (3), (4), (5), cuya aplicación y comprobación es otro de los objetivos de este trabajo.

Los ácidos orgánicos pueden aportar aniones de considerable tamaño con lo cual, se puede llegar a conocer si las sales metálicas portadoras de grandes aniones son capaces de originar hidroxisales estables.

Los ácidos sulfónicos, y concretamente el ácido p-toluensulfónico, pueden considerarse idóneos para iniciar este tipo de investigaciones. Son ácidos estables, y su fortaleza es comparable a la de los ácidos inorgánicos. Sus aniones en solución tienen poca capacidad para formar complejos - semejante a los aniones NO_3^- y ClO_4^- - por esto, en cierto modo, los procesos de hidrólisis de los p-toluensulfonatos metálicos podrían ser comparables a los de los nitratos y percloratos del mismo metal.

El punto de partida, como se ha dicho, son las sales metálicas, por ello hemos estudiado algunas de sus propiedades fisico-químicas, lo cual puede considerarse como la primera parte de este trabajo.

Los sulfonatos metálicos son conocidos desde antiguo (6), pero no dejan de estar presentes en las publicaciones de los últimos años (7), (8).

Desde hace algún tiempo, en nuestro grupo de investigación se realizan estudios sobre sulfonatos de metales de transición (9), (10), y su posterior hidrólisis (11), (12) para dar lugar a sales básicas, tratando de llegar a establecer criterios de sistematización para cada uno de los procesos.

A continuación realizamos una breve exposición sobre los antecedentes de las materias relacionadas con los tres puntos

que, mencionados al principio de esta introducción, constituyen la memoria.

Los aniones $R-SO_3^-$ tienen la posibilidad de enlazarse a iones metálicos como ligandos puente, mono, bi, y tridentados- aparte del estado iónico puro- y, como consecuencia, pueden dar lugar a materiales altamente poliméricos (13).

Las determinaciones estructurales realizadas sobre este tipo de compuestos, demuestran que alrededor de cada ión metálico se sitúan seis átomos de oxígeno, constituyendo esqueletos del tipo MO_6 ; los átomos de oxígeno pueden proceder de dos ó más grupos sulfonato.

En el caso del $Ca(CH_3-SO_3)_2$ estudios de difracción de Rayos X, muestran que los iones Ca^{2+} adoptan una estructura en capas unida por los iones $CH_3-SO_3^-$. En ella cada anión une tres centros metálicos y cada ión metálico está rodeado por átomos de oxígeno procedentes de seis aniones diferentes (14).

Anteriormente se habían propuesto estructuras análogas para un grupo de bisfluorosulfatos metálicos (15).

La estructura cristalina del p-toluensulfonato de cinc hexahidratado fue determinada en 1957 (16), empleando el método bidimensional de Fourier. Presenta simetría monoclinica -grupo espacial $P2_1/n$ - con parámetros $a = 25.24 \text{ \AA}$, $b = 6.295 \text{ \AA}$, $c = 6.98 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 18'$. El p-toluensulfonato de magnesio hexahidratado resultó isomorfo con el anterior, lo que vino a confirmar una observación previa de Groth (17), que afirma que las sales de cinc y magnesio presentan isomorfía. Estos compuestos son, asimismo, isomorfos con las sales correspondientes del ácido bencenosulfónico (18).

En ambos compuestos, el átomo de azufre está rodeado por un átomo de carbono y los tres átomos de oxígeno del grupo sulfónico, presentando un empaquetamiento tetragonal. Cada átomo de oxígeno del grupo RSO_3^- está unido a dos moléculas de

agua mediante enlaces de hidrógeno, y el átomo de cinc -o de magnesio en su caso- está rodeado por un octaedro regular formado por átomos de oxígeno, procedentes de las moléculas de agua, constituyendo así un grupo $M(H_2O)_6^{2+}$.

La estructura del p-toluensulfonato de cobre hexahidratado fue resuelta en 1978 (19) por el método de cristal único. Es de simetría monoclinica -grupo espacial $P2_1/c$ - sus parámetros son: $a = 5.85 \text{ \AA}$, $b = 25.71 \text{ \AA}$, $c = 7.35 \text{ \AA}$, $\beta = 105.4^\circ$. Presenta agrupaciones $Cu(H_2O)_6^{2+}$ en las que los enlaces Cu-O no son equivalentes debido al efecto Jahn Teller del cobre, lo cual implica una distorsión tetragonal sobre el octaedro, debido a la presencia de dos enlaces Cu-O de mayor longitud que los otros cuatro. Los anillos aromáticos forman cadenas, y cada átomo de la esfera enlaza por puente de hidrógeno con dos grupos sulfonato diferentes.

El mismo trabajo (19) da cuenta de la resolución de la estructura del bencenosulfonato de cobre hexahidratado. Es de simetría triclinica y, como en el compuesto anterior, el octaedro $Cu(H_2O)_6^{2+}$ presenta distorsión tetragonal.

La espectroscopía IR es otra técnica muy utilizada para desarrollar estudios sobre este tipo de compuestos. Los primeros estudios espectroscópicos datan de 1950 (20), (21).

En una publicación de 1957, (22) se recoge el estudio completo del espectro infrarrojo del ácido p-toluensulfónico, además incluye una revisión de los datos existentes hasta esa fecha y da cuenta de las diferencias registradas entre las vibraciones de los enlaces S-O para los ácidos sulfónicos aromáticos y los ácidos sulfónicos alifáticos.

A partir de datos espectroscópicos pueden realizarse estudios estructurales. Este es el caso del p-toluensulfonato de cobalto anhidro (23); en él, el anión p-toluensulfonato actúa como ligando tridentado y el átomo de cobalto está coordinado a seis oxígenos equivalentes que pertenecen a dos

grupos RSO_3^- . La simetría original del grupo sulfonato $-\text{C}_{3v}-$ se mantiene, y no se observan desdoblamientos en los modos degenerados. Esta forma de coordinación había sido propuesta con anterioridad para algunos bisfluorosulfatos, incluyendo el $\text{Co}(\text{FSO}_3)_2$ (24).

Sin embargo, en el caso del p-toluensulfonato de cobre anhidro (23), se observa desdoblamiento en todas las vibraciones del grupo SO_3 , lo cual indica la presencia de más de un tipo de anión en la red, esto aumenta la complejidad del espectro infrarrojo.

Los resultados estructurales obtenidos son acordes con las medidas magnéticas efectuadas sobre estos compuestos (23).

La caracterización estructural de los p-toluensulfonatos anhidros de Fe(II) y Fe(III) (25) se llevó a cabo mediante espectroscopía Mössbauer, infrarroja y UV-visible. En el caso del Fe(II) , la simetría C_{3v} del anión se conserva y, sin embargo, el esqueleto FeO_6 presenta una elongación a lo largo del eje ternario perpendicular al plano que contiene el ión metálico. En este caso el anión RSO_3^- actúa como ligando tridentado.

En el compuesto análogo de Fe(III) , en el octaedro FeO_6 cada anión sulfonato utiliza, únicamente, dos de sus átomos de oxígeno en el enlace, así pues, la simetría del RSO_3^- se reduce por debajo de C_{3v} .

Por otra parte, existen referencias bibliográficas del comportamiento térmico de algunos compuestos relacionados con los sulfonatos metálicos que nos ocupan. Así, algunos estudios de Charbonnier (26) demuestran -para alcanosulfonatos y alcanodisulfonatos de metales alcalinos- que, la temperatura de descomposición de estos compuestos, guarda relación con la longitud de la cadena y su estructura. Las descomposiciones en atmósfera inerte conducen a mezclas sulfuro-sulfito con partículas carbonosas. La cantidad de estas últimas depende del

grado de condensación del radical orgánico. En atmósfera de aire, el residuo obtenido es, en todos los casos, el sulfato metálico.

El mismo autor llega a conclusiones similares en los compuestos análogos de calcio (27).

Meisel y col. (28) llevaron a cabo el estudio de la descomposición térmica de algunos bencenosulfonatos de metales de transición, observando que, mientras en atmósfera de oxígeno, la descomposición del radical orgánico conduce a la formación del sulfato correspondiente, y posteriormente, al aumentar la temperatura, éste se transforma -total o parcialmente- en el óxido, cuando el estudio se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno, los tratamientos conducen a mezclas de los sulfuros metálicos con carbono elemental.

Estos mismos autores, habían estudiado el comportamiento térmico de bencenosulfonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos (29),(30), observando un comportamiento análogo al que se ha descrito para los metales de transición.

Más recientemente, ha sido preparado y caracterizado un numeroso grupo de indigosulfonatos metálicos, cuyas descomposiciones térmicas al aire (31) conducen a la formación de óxidos metálicos y, en ocasiones -indigosulfonatos de plata y de cobre- a la obtención del metal en estado elemental.

La mayor parte de las publicaciones referentes a hidroxisales corresponden -como se ha indicado al principio de esta memoria- a estudios realizados sobre compuestos formados por aniones inorgánicos. En la bibliografía consultada no hemos encontrado antecedentes sobre la existencia de hidroxip-toluensulfonatos de metales de transición.

Todos los métodos descritos en la bibliografía para la preparación de sales básicas en el laboratorio se reducen, en último término, a la hidrólisis de sales neutras (32). En

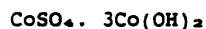
estos procesos el resultado depende, entre otros factores, de la concentración de la solución y del agente hidrolizante que se emplee. Como norma general, los primeros productos de precipitación son altamente dispersos y contienen modificaciones inestables. Al envejecer, se produce un aumento del tamaño de partícula y se reducen las irregularidades de la red.

Feitknecht, en un trabajo de recopilación publicado en 1953 (33) recoge, prácticamente, todas las hidroxisales estudiadas hasta entonces desde un punto de vista únicamente estructural.

Por lo que se refiere a hidroxisales de cobalto (II), existen publicaciones sobre hidroxiclорuros de diferentes estequiometrías: 3/1 (34), y 4/1 (35), (36), expresadas como proporción hidróxido/sal neutra; hidroxibromuros de estequiometría 3/1 -en distintas modificaciones estructurales (33)- y 4/1 (37). También está demostrada la existencia de un hidroxioduro 3/1 (36), dándose la circunstancia de que el cambio de estequiometría va acompañado de un cambio de color de rosa a verde.

Se han llevado a cabo estudios sobre hidroxisales de cobalto derivadas del ácido nítrico, obteniéndose una estequiometría $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2$ (38).

Los datos respecto a hidroxisulfatos son algo confusos. De acuerdo con los trabajos de Feitknecht y Fischer (39), existen únicamente dos hidroxisulfatos de composición bien definida, $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$, y otro de fórmula $2\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$. Posteriormente, en 1959, Besson y Reese (40) afirman que existen cuatro compuestos intermedios entre el sulfato y el hidróxido de cobalto:

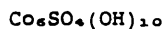
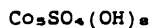


y que el paso de una hidroxisal a otra va acompañado de un

cambio de color. Este cambio de color había sido interpretado por Feitknecht como un cambio en el entorno de los iones cobalto y no como un cambio de estequiometría.

Los estudios de Besson y Reese fueron corroborados por Dubler y Oswald en 1969 (41) encontrando, además un nuevo compuesto $2\text{CoSO}_4 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En 1971, Lecocq, Glibert, y Breckpot (42) presentan una recopilación de las fórmulas propuestas para sulfatos básicos de cobalto y encuentran otros dos:



En 1977 se obtienen dos hidroxiseleniatos de cobalto que responden a las fórmulas $2\text{CoSeO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ y $\text{CoSeO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ (43), estudiando también su comportamiento térmico (44).

La bibliografía recoge también la caracterización de un hidroxitiocianato de cobalto de estequiometría 3/1 (45) y el estudio completo del proceso que tiene lugar en las aguas madres (46).

Los estudios referentes a hidroxisales de níquel proceden en su mayor parte de los trabajos de Feitknecht. Entre los compuestos estudiados se pueden citar varios hidroxihaluros-cloruros y bromuros- y algunos hidroxinitratos que están recogidos en la recopilación de 1953 (33).

La hidrólisis alcalina rápida de soluciones de tiocianato de níquel conduce a la formación de una hidroxisal de estequiometría $\text{Ni}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (47), compuesto que, debido al carácter de pseudohalógeno del anión, presenta analogías con el hidroxicloruro correspondiente.

En 1973, Louër (48) hace un intento de clasificación estructural de los hidroxinitratos de cinc y de níquel, establece dos tipos de estructuras, basándose en el diferente

comportamiento térmico de los compuestos. Según el cual un tipo estructural se descompone desprendiendo ácido nítrico y, el otro tipo desprendiendo NO_2 . Estos dos tipos estructurales no deben limitarse necesariamente a nitratos básicos de cinc y níquel, sino que deben darse también en otros cationes cuyos radios iónicos sean comparables.

Desde los trabajos de síntesis llevados a cabo por Feitknecht sobre hidroxinitratos de níquel, se han realizado muy pocas determinaciones estructurales sobre estas sales, debido a que el tamaño de grano de estos sólidos es frecuentemente microcristalino. Sin embargo, en 1969 fue resuelta, por el método del polvo, la estructura del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($2 \leq x \leq 3$) (49).

Los hidroxisulfatos de níquel responden a dos tipos de compuestos (50) $\text{NiSO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}_2\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Posteriormente se sintetizó un hidroxiseleniato de níquel de estequiometría 2/3, se determinaron sus constantes cristalográficas y se estudiaron la morfología (43), y el comportamiento térmico (44).

Existen muchas hidroxisales de cadmio descritas en la bibliografía, de las cuales las más estudiadas son las que poseen iones haluro.

Feitknecht, (51) aísla cuatro hidroxicloruros $-3\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{CdCl}_2 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$, y, $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{Cd}(\text{OH})_2$ al variar la concentración de las soluciones utilizadas. En una precipitación con NH_3 , Kiracosyan (52), obtiene únicamente $\text{CdCl}_2 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$. Las estructuras y espectros infrarrojos de estos cuatro compuestos fueron estudiados por Walter-Levy y Groult (53).

Se conocen dos hidroxibromuros de este metal, obtenidos por Feitknecht mediante hidrólisis parcial de soluciones de CdBr_2 (54) y por Kiracosyan (55) mediante hidrólisis con amoníaco.

Sus fórmulas son CdBr_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Ramamurthy y Secco en 1970 (56), hacen un estudio cinético de la descomposición de los hidroxihaluros de cadmio y describen su espectro infrarrojo. Anteriormente, en 1967, habían dado cuenta de su obtención (57), (58).

A finales de los años sesenta, Walter-Levy y Groult publicaron la síntesis y los datos de difracción de Rayos X de los bromuros y yoduros básicos de cadmio (59) y la descomposición térmica de los hidroxiyoduros (60) que habían sido aislados por Secco (57).

Ha sido identificado un hidroxitiocianato de cadmio 1/1 (61), que se obtuvo mediante hidrólisis alcalina rápida de soluciones de tiocianato de cadmio.

Se han aislado, también, tres hidroxisulfatos cuyas estequiometrías son $2\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{Cd}(\text{OH})_2$ (62), $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ (63) -sintetizados ambos por hidrólisis de soluciones de sulfato de cadmio- y $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ que se forma a partir de $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$, y cuya composición es discutida por Margulis (64) y Walter-Levy (65). El estudio estructural de estos compuestos fue llevado a cabo por Labarre (66) en 1976.

En 1958, Denk (67) sintetizó dos hidroxiseleniatos de cadmio, de fórmulas $\text{CdSeO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ y $\text{CdSeO}_4 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$, llevando a cabo su descomposición térmica con el fin de establecer el número de moléculas de agua de hidratación.

Por último, vamos a citar algunos hidroxinitratos de cadmio, obtenidos de la misma forma que los hidroxisulfatos, es decir, alcalinizando soluciones de nitrato de cadmio. Los compuestos obtenidos fueron $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ (68) y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Cd}(\text{OH})_2$ (33).

El hidroxinitrato de cadmio 1/1 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$) se ha obtenido también por difusión lenta de amoníaco en una

solución acuosa de nitrato de cadmio a temperatura ambiente,
determinando posteriormente sus funciones termodinámicas (69).

II.- PARTE EXPERIMENTAL. METODO DE VOLUMEN FIJO.

II.- PARTE EXPERIMENTAL. METODO DE VOLUMEN FIJO.

II. 1. a.- SINTESIS DE LOS SULFONATOS METALICOS.

En la bibliografía se describen un buen número de sulfonatos metálicos. Las vías de síntesis más utilizadas para este tipo de compuestos pueden esquematizarse según los siguientes tipos de reacciones.

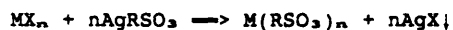
.- El método más común, es disolver cloruros metálicos en el ácido sulfónico correspondiente (70).



.- Cuando los ácidos son muy fuertes, es especialmente conveniente trabajar con la sal bárica, haciendo precipitar el bario en forma de sulfato (71).



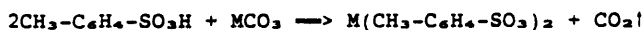
.- Se pueden obtener estas sales a partir de haluros metálicos, utilizando sulfonatos de plata en un disolvente adecuado (72).



.- Otro procedimiento de preparación de estas sales consiste en hacer reaccionar el ácido sulfónico con el óxido, el hidróxido, o el carbonato del metal elegido (73).

.- Incluso pueden prepararse las sales metálicas de los ácidos arenosulfónicos por reacción directa del ácido, en solución, con el metal, si éste está por encima del hidrógeno en la serie electroquímica (73).

.- En nuestro caso se ha elegido la reacción del ácido p-toluensulfónico en disolución acuosa, con los carbonatos correspondientes a cada metal, en cantidades estequiométricas.



Siendo M = Co, Ni, Cd

En adelante, emplearemos $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ = p-TSH como abreviatura.

La reacción tiene lugar a temperatura ambiente al principio, y para completarla hay que calentar suavemente ($T = 50^\circ\text{C}$).

Una vez finalizada la reacción, las soluciones se dejaron cristalizar lentamente a temperatura ambiente, obteniéndose así las sales metálicas, que se purificaron por sucesivas recrystalizaciones.

II.1-b.- SALES BASICAS.

El método más generalizado de obtención de hidroxisales en el laboratorio es la hidrólisis parcial de sales metálicas.

Los hidróxidos o carbonatos alcalinos dan lugar a hidrólisis rápidas. Los compuestos obtenidos inicialmente pueden considerarse metaestables, por lo cual precisan un período de envejecimiento para evolucionar a otros más estables.

Las hidrólisis que se realizan con bases poco disociadas- procesos que llamaremos hidrólisis lentas- conducen directamente a compuestos más estables. Como consecuencia necesitan menor tiempo de envejecimiento y son más cristalinos.

El tratamiento de suspensiones de óxido -ó hidróxido- del metal correspondiente con un ácido -en proporciones adecuadas- también conduce a la formación de hidroxisales. Estas experiencias las denominaremos "hidrólisis inversa", este concepto ya ha sido utilizado anteriormente (1).

La obtención de los hidroxi-p-toluensulfonatos de cobalto, níquel y cadmio, se ha realizado mediante los tres

procedimientos de hidrólisis indicados, es decir hidrólisis de soluciones de la sal metálica con diversos agentes hidrolizantes rápidos -hidróxidos alcalinos- y lentos -hidróxido amónico y urea- y, mediante ataques de suspensiones de los hidróxidos correspondientes con ácido p-toluensulfónico. En este último caso se prepararon los hidróxidos metálicos (74) que fueron identificados por difracción de Rayos X y análisis químico.

Con el fin de garantizar el equilibrio, y un grado de cristalización adecuado, el tiempo de envejecimiento fue siempre superior a treinta días y -salvo indicación en contra- se operó a temperatura ambiente, y presión ordinaria.

II. 2.- METODO DE VOLUMEN FIJO.

Hasta hace unos años, la precipitación de las hidroxisales se venía realizando de una forma más o menos empírica sin prever la estequiometría. Esto conducía -con frecuencia- a la obtención de mezclas de fases cristalinas y a estequiometrías imprevisibles.

En 1979, Guerrero y col. describen tres métodos de obtención de sales básicas. Es posible seguir el proceso de hidrólisis a través de unas ecuaciones relativamente simples, que adecuadamente interpretadas, pueden predecir la estequiometría, así como las condiciones óptimas de precipitación, de las hidroxisales (3), (4), (5).

Empleando cualquiera de los tres métodos -soluciones equinormales (4), soluciones de distinta normalidad (5), o volumen fijo (3)- puede seguirse la evolución del proceso en las aguas madres una vez que se alcanza el equilibrio.

En cada momento, la concentración residual de anión y catión en aguas madres, es función de la fracción de sal hidrolizada, y de la estequiometría del compuesto formado, y va disminuyendo a medida que la hidrólisis progresa.

En el método del volumen fijo, la disminución de las especies en las aguas madres es lineal, ya que la hidrólisis se realiza a través de series de experiencias en las cuales la única variable es el grado de hidrólisis, manteniéndose constantes la concentración y el volumen finales.

En los otros métodos, dentro de una misma serie de experiencias, las variables son el grado de hidrólisis, la concentración de las soluciones iniciales y los volúmenes finales, por lo cual hay que tener en cuenta factores de dilución, de manera que el agotamiento de las especies en aguas madres no es lineal, sino que se ajusta a curvas.

Este es el motivo por el que hemos elegido el método del volumen fijo para llevar a cabo nuestras experiencias.

A continuación, se exponen las ecuaciones que siguen las concentraciones en aguas madres para cada uno de los tipos de experiencias realizadas, sin considerar la posible formación de complejos entre el anión y el catión -la bibliografía no recoge datos a ese respecto- ni entre el catión y los OH^- del medio, ya que, en los valores de pH en que nos movemos, esos complejos no son importantes (75).

Todas las expresiones que se exponen a continuación, están particularizadas a un metal divalente y un anión monovalente y las concentraciones están expresadas en moles/l.

II. 2- a.- HIDROLISIS RAPIDA.

Se puede lograr una primera aproximación a la estequiometría de la sal básica siguiendo la hidrólisis de la sal neutra, bien añadiendo a una misma disolución cantidades crecientes de un agente hidrolizante BOH , o bien a través de experiencias seriadas, en las que se lleva a cabo el proceso de envejecimiento para cada fracción de sal hidrolizada.

Los puntos de inflexión de la curva de variación de pH frente al grado de hidrólisis α -que viene definido como la relación entre los equivalentes de agente hidrolizante y los equivalentes totales de catión- marcan la aparición de nuevas fases en el precipitado. Los tramos horizontales indican la formación de un producto de hidrólisis que es estable hasta una nueva inflexión de la curva, que se produce para un valor de α al que llamaremos límite: α_1 .

A partir de ese valor α_1 , la hidroxisal precipitada se transforma en otra hidroxisal más básica o en el hidróxido.

El valor de α_1 está relacionado con la estequiometría de la

sal básica, y es posible deducir la fórmula más probable de un compuesto $M_p A_q (OH)_r$, mediante la expresión

$$1 - Z_M (p/r) \alpha_1 = 0$$

y la correspondiente ecuación de electroneutralidad

$$Z_M p = Z_A q + r$$

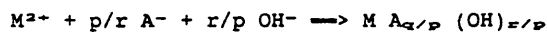
siendo: Z_M la valencia del catión,

Z_A la valencia del anión,

y p, q, y r, los coeficientes.

Sin embargo, en ocasiones, una pequeña variación de $\alpha_{\text{límite}}$ implica un cambio en la estequiometría, por lo que para poder establecer cual es el valor límite del grado de hidrólisis, es necesario disponer de un método más preciso que la simple medida de pH; se trata del estudio de la evolución de las concentraciones de las especies presentes en las aguas madres.

Consideramos la reacción:



En la figura II-1 se muestra la variación que experimenta el pH cuando se forma una hidroxisal.

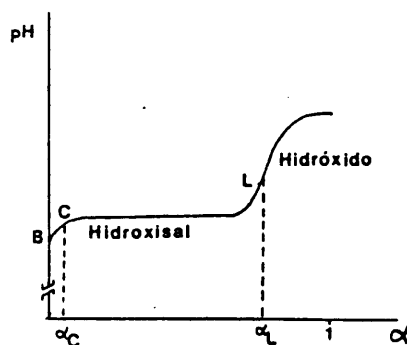


Figura II-1.-Variación de pH con α

Al principio, los equivalentes de OH^- añadidos, únicamente se emplean en aumentar el pH. Esto explica el que, frecuentemente, se produzca al principio de la curva, un incremento grande del valor de pH para valores pequeños de α , y ese tramo tiene una pendiente grande.

Así, en la curva, a partir del punto C empieza a precipitar la hidroxisal, y la pendiente de la curva disminuye. En la práctica es difícil precisar con exactitud la posición del punto C.

Mientras está precipitando la hidroxisal -en el tramo CL de la curva- apenas se produce variación de pH; la curva es prácticamente horizontal. Esto es debido a que la mayor parte de los OH^- añadidos se emplean en la formación de la hidroxisal (Γ), mientras que una pequeña fracción de éstos produce el aumento de pH ($1-\Gamma$).

Para el tipo de hidrólisis que habitualmente se realiza en el laboratorio, no es necesario tener en cuenta las aportaciones de los OH^- destinadas a modificar el pH ($1-\Gamma$) y se considera $\Gamma = 1$.

Las concentraciones en aguas madres en esta zona -tramo CL- son:

$$\begin{aligned} [\text{M}^{2+}] &= n_0/2 [1 - 2(p/r)\alpha\Gamma] = n_0/2 [1 - 2(p/r)\alpha] \\ [\text{A}^-] &= n_0 [1 - (q/r)\alpha\Gamma] = n_0 [1 - (q/r)\alpha] \\ [\text{B}^+] &= n_0 \alpha \end{aligned}$$

n_0 = concentración en eq/l de la sal referida al volumen final de la experiencia.

La adición de iones OH^- produce la precipitación de la hidroxisal y, por tanto una disminución de las concentraciones.

Las expresiones anteriores son las ecuaciones de las rectas-

de pendiente negativa-, a través de las cuales, se puede seguir la evolución de las concentraciones de equilibrio en aguas madres para cada valor de α .

La variación de las concentraciones es la que se representa en la figura II-2.

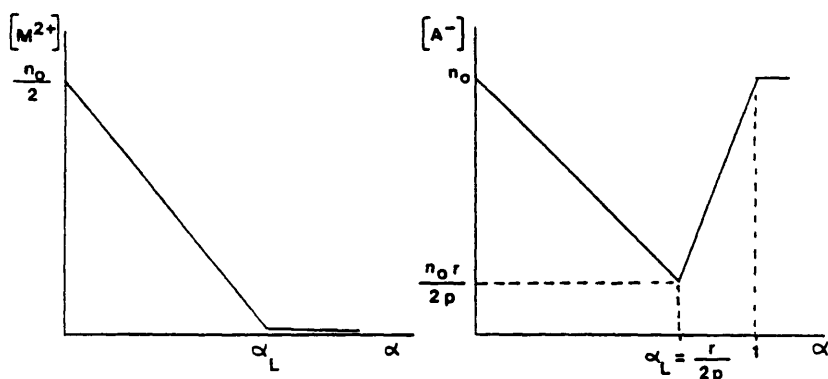
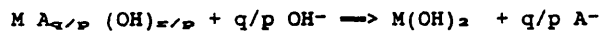


Figura II-2.-Variación de las concentraciones cuando $\tau = 0$

A partir de α_1 y hasta $\alpha = 1$, la reacción que se produce es:



La concentración de catión tiende asintóticamente a cero, mientras que la formación del hidróxido implica la liberación del anión que contenía el precipitado.

$$[A^-] = n_0 [1 - (q/r)\alpha_1] + n_0 [\alpha - \alpha_1]$$

El valor de la concentración de anión es la suma de la concentración correspondiente a α_1 y la cantidad de anión liberado para cada $\alpha > \alpha_1$, hasta que, cuando $\alpha = 1$, $[A^-] = n_0$.

II. 2- b.- HIDROLISIS RAPIDA DE SOLUCIONES SATURADAS CON PRECIPITADO.

Cuando las sales, que van a someterse al proceso de hidrólisis, son poco solubles, puede resultar conveniente que la disolución vaya acompañada de sal neutra no disuelta, sobre todo si se quieren obtener cantidades sensibles de hidroxisal (76).

Si llamamos n_{00} , a la concentración de saturación de la sal neutra y n_0 a la cantidad total de equivalentes presentes -disueltos o no- por litro de disolución, definimos τ como la relación entre los equivalentes de sal neutra no disueltos, $(n_0 - n_{00})$ que constituyen inicialmente la fase sólida del sistema, y la concentración de saturación de la sal neutra.

$$n_0 = n_{00} [\tau + 1]$$

Así, nos referiremos a este tipo de experiencias con la notación $\tau > 0$.

La curva de hidrólisis -variación de pH frente a α - es similar a la del caso anterior (ver figura II-1) si bien hay que destacar que, mientras en el caso anterior de $\tau = 0$ (II.2-a), el tramo horizontal de la curva (tramo CL) corresponde a la existencia de una sola especie precipitada, cuando $\tau > 0$ coexisten dos fases sólidas.

Inicialmente existe un precipitado de sal neutra de n_{00} equivalentes por litro de disolución. La adición de álcali permite alcanzar un pH tal que a partir de él, ya se cumple el producto de solubilidad de la hidroxisal S, además de el de S_0 .

$$S = [M^{2+}] \cdot [A^-]^{\frac{q}{p}} \cdot [OH^-]^{\frac{r}{p}} \cdot f_M^{2+} \cdot [f_A^-]^{\frac{q}{p}} \cdot [f_{OH^-}]^{\frac{r}{p}}$$

$$S_0 = [M^{2+}] \cdot [A^-]^2 \cdot f_M^{2+} \cdot [f_A^-]^2$$

de donde se obtiene un valor para la concentración de OH^- :

$$[OH^-] = n_{00} [S/S_0]^{\frac{p}{r}}$$

Esta expresión permite:

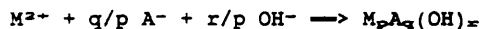
1.- Conocidos S y S_0 , se puede determinar un valor aproximado del pH para el que se inicia la transformación de sal neutra en hidroxisal.

2.- Determinando experimentalmente $[OH^-]$, es posible obtener el valor del producto de solubilidad de la hidroxisal, si se conoce la solubilidad de la sal neutra.

En el tramo horizontal de la curva -figura II-1 tramo CL-, se produce la precipitación de la hidroxisal al mismo tiempo que se va redisolviendo la sal neutra. Existe, además, una fracción de sal precipitada que evoluciona directamente a hidroxisal.

El sistema evoluciona de forma que, la desaparición del catión en aguas madres, fuerza la redisolución de la sal neutra hasta que ésta termina por agotarse.

La reacción que se produce es:



Si llamamos π a la cantidad de hidroxisal que precipita directamente de las aguas madres, y π' a la cantidad de sal neutra precipitada que evoluciona a la sal básica, teniendo en cuenta que ambos dependen de α , de la concentración, y del producto de solubilidad de la sal neutra, tendremos que, en la zona en la que la mayor parte del álcali añadido se emplea en precipitar la hidroxisal y no en aumentar el pH, se cumplirá que:

$$\begin{aligned} [M^{2+}] &= n_{00}/2 - \pi(\alpha), \\ [A^-] &= n_{00} + (r/p)\pi'(\alpha) - (q/p)\pi(\alpha) \end{aligned}$$

Esto quiere decir, que las concentraciones de anión y catión no van a permanecer constantes mientras se satisface el producto de solubilidad de la sal neutra, sino que la concentración de catión va a decrecer, mientras que $[A^-]$ va a ser una curva con origen en n_{00} y creciente.

La evolución de las concentraciones se muestra gráficamente

en la figura II-3.

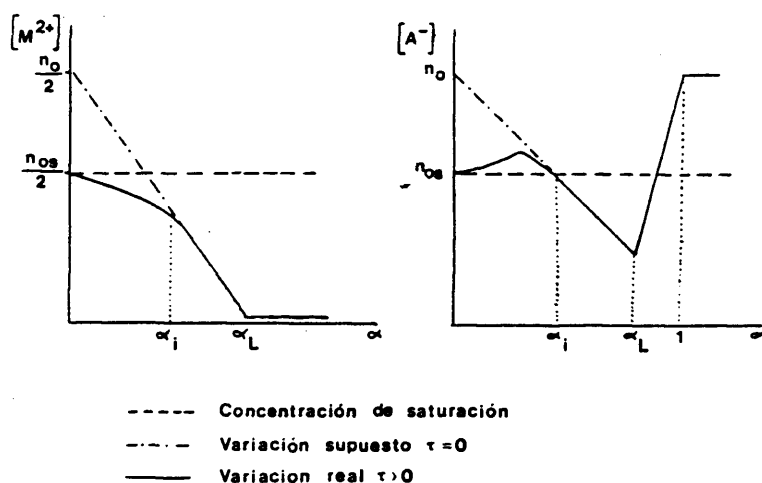


Figura II-3.- Evolución de las concentraciones cuando $\tau > 0$

A partir de α_i -valor del grado de hidrólisis para el que deja de existir la sal neutra precipitada- todos los OH^- que se añadan se van a emplear en precipitar más hidroxisal-fracción Γ^- y en aumentar ligeramente el pH -fracción $1-\Gamma^-$. En la zona de la curva comprendida entre α_i y $\alpha = 1$ se cumplen las mismas ecuaciones que en el caso de $\tau = 0$. Las concentraciones tienen una variación lineal y la curva real y la esperada para $\tau = 0$ se superponen.

En el punto L termina la formación de la hidroxisal, debe cumplirse que:

$$\begin{aligned} [M^{2+}] &= n_0/2 [1 - 2(p/r)\alpha_i\Gamma] = 0 \\ 1 - 2(p/r)\alpha_i\Gamma &= 1 - 2(p/r)\alpha_i = 0 \end{aligned}$$

Como consecuencia, $\alpha_i = r/2p$, con lo que el valor límite α_i queda relacionado con la estequiometría del compuesto, de la

misma manera que en el caso de $\tau = 0$.

Aunque el mecanismo de la hidrólisis es distinto, la formación de la sal básica tiene lugar hasta el mismo valor límite de α .

A partir del punto L, empieza la transformación de la sal básica en el hidróxido correspondiente, por lo que el razonamiento para la zona comprendida entre α_1 y $\alpha = 1$ es idéntico sea $\tau = 0$ ó $\tau > 0$.

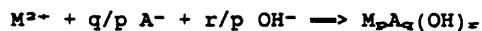
En conclusión, se puede afirmar que, si bien el proceso en ambos casos es similar, la presencia de un precipitado de sal neutra garantiza la presencia de iones M^{2+} y A^- capaces de satisfacer el producto de solubilidad de la hidroxisal.

En ocasiones, $\tau = 0$ nos fuerza a trabajar a concentraciones muy bajas y puede alcanzarse el producto de solubilidad del hidróxido antes que el de la hidroxisal, y, como consecuencia, ésta no llegaría a formarse.

II. 2- c.- HIDROLISIS ALCALINA RAPIDA CON EXCESO DE ANION.

Otra forma de garantizar la presencia de iones A^- en la solución, y por tanto otra forma de conseguir la presencia de anión en el precipitado, obteniendo así una hidroxisal menos básica, es partir de una disolución que tenga exceso de anión frente al catión (1).

Así, la reacción que se produce es:



Las concentraciones iniciales son:

$$n_{o1} (A^-) = n (MA_2) + n (NaA)$$

$$n_{o2} (M^{2+}) = n (MA_2)$$

Como agente hidrolizante se emplea un hidróxido alcalino -en

nuestro caso LiOH - distinto al empleado para conseguir el exceso de anión, con el fin de evitar la posible precipitación de la sal sódica (NaA) junto a la hidroxisal. Esta precipitación podría producirse si se utilizara NaOH por la acumulación de iones sodio en la solución.

La curva de hidrólisis es similar a la de la figura II-1 y las variaciones de las concentraciones de aguas madres en el equilibrio para cada valor de α son análogas a las del caso II.1-a, es decir, lineales.

Los valores esperados, mientras precipita la sal básica, son:

$$\begin{aligned} [\text{M}^{2-}] &= n_{02}/2 [1 - 2(p/r)\alpha\Gamma] \\ [\text{A}^-] &= n_{01} [1 - (q/r)\alpha\Gamma] \end{aligned}$$

A partir de α límite:

$$\begin{aligned} [\text{M}^{2-}] &\approx 0 \\ [\text{A}^-] &= [\text{A}^-]_{01} + n_{01} [\alpha - \alpha_1] \end{aligned}$$

El valor de la concentración de OH^- depende en todo momento del producto -o los productos- de solubilidad de la especie -o especies- precipitada -o precipitadas- y de la estequiometría de dichos compuestos como ya se ha visto en II.1-a.

II. 2- d.- HIDROLISIS INVERSA.

Algunas hidroxisales pueden obtenerse tratando una suspensión del óxido ó hidróxido metálico con el ácido correspondiente (1). Este tipo de experiencias las denominamos hidrólisis inversa.

La notación que se emplea aquí es análoga a la utilizada en las obtenciones directas.

*- α' : es la relación entre el número de equivalentes por litro de ácido añadidos y el número total de eq/l de hidróxido

presentes en la suspensión.

Se cumple $\alpha' = 1 - \alpha$.

*- n_o' : es el número de equivalentes/litro de hidróxido iniciales.

*- n_{os}' : es el número de equivalentes/litro de hidróxido solubilizados.

*- n_{oi}' : es el número de equivalentes/litro de hidróxido no disueltos.

Siendo $n_o' = n_{os}' + n_{oi}' = n_{os}' [1 + \mu]$, donde μ es siempre positivo.

La evolución del pH frente a α' puede observarse en la figura II-4.

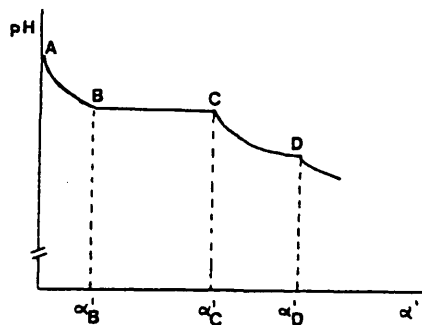
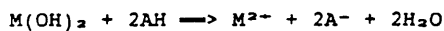


Figura II-4.- Variación de pH con α'

En el punto A, el pH es el que, espontáneamente, adopta la suspensión del hidróxido. En él se cumple el producto de solubilidad del $M(OH)_2$.

En el tramo AB, los H^+ añadidos se emplean en rebajar el pH produciendo la solubilización del hidróxido. La reacción que tiene lugar es:



Los iones A^- en solución pueden hacer que se satisfaga el producto de solubilidad de la hidroxisal.

Las concentraciones en esta zona, de acuerdo con la reacción son:

$$[M^{2+}] = n_o' \alpha' / z_M = n_o' \alpha' / 2 \quad [I]$$

$$[A^-] = n_o' \alpha' / z_A = n_o' \alpha' \quad [II]$$

En el punto B se inicia la disolución del hidróxido y la formación de la hidroxisal. Se cumplen simultáneamente los productos de solubilidad del hidróxido (S_M) y de la hidroxisal (S). La reacción que se produce es:



En el tramo BC, los OH^- liberados del hidróxido se neutralizan con los H^+ aportados por el ácido y las concentraciones de anión y catión permanecen constantes.

En el punto C, acaba la evolución del hidróxido. Se cumple S , pero no S_M . Las concentraciones de anión y catión obedecen a las expresiones [I] y [II].

En el tramo CD, los equivalentes de ácido añadidos se emplean en rebajar el pH y disolver la hidroxisal. La redisolución de ésta puede dar lugar a la precipitación de la sal neutra, o no, dependiendo de la cantidad de hidróxido de partida y de la solubilidad de la sal neutra.

En el caso de la no precipitación de la sal, la reacción es:



Las concentraciones de anión y catión en esta zona expresadas en moles/l- son:

$$[M^{2+}] = n_o' / 2 [1 - 2(p/r)(1 - \alpha')]$$

$$[A^-] = n_o' [1 - 2(p/r)(1 - \alpha')]$$

En la precipitación ácida (hidrólisis inversa), al partir de

un hidróxido que, generalmente, es muy insoluble, no es extraño que, en el hipotético caso de precipitación de dos hidroxisales, pudiera dejar de obtenerse la hidroxisal más básica, ya que las concentraciones de las distintas especies serían insuficientes para alcanzar el producto de solubilidad de una hidroxisal rica en iones OH^- . Asimismo, experimentalmente se encuentra que el rango de existencia de las hidroxisales como fase pura disminuye sensiblemente respecto al encontrado en las hidrólisis directas.

La evolución de las concentraciones de anión y catión, según se deduce del desarrollo anterior, puede seguirse en la gráfica II-5.

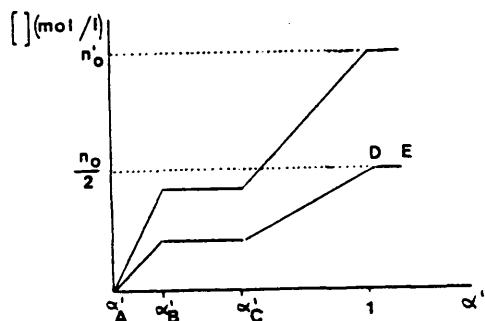


Figura II-5.-Evolución de concentraciones frente a α' .

La figura, representa:

TRAMO AB.- Disolución del hidróxido.

TRAMO BC.- Precipitación de la hidroxisal.

TRAMO CD.- Disolución de la hidroxisal.

TRAMO DE.- Sal neutra disuelta.

Este tipo de hidrólisis tiene dos limitaciones fundamentales.

1.- Si se opera con un ácido débil, es posible que no sea factible alcanzar concentraciones de anión lo suficientemente altas para lograr la sustitución parcial de los iones OH^- del hidróxido.

2.- Si se parte de una cantidad excesivamente pequeña de hidróxido, éste puede evolucionar directamente a iones M^{2+} y OH^- , que quedarían disueltos en el medio sin llegar a precipitar la hidroxisal correspondiente.

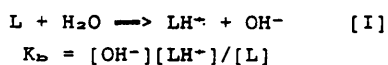
II. 2- e.- HIDROLISIS LENTA.

Uno de los problemas que se presentan en la obtención de hidroxisales consiste, como ya hemos visto, en que a veces se llega a satisfacer el producto de solubilidad del hidróxido antes que el de la hidroxisal. Una solución a este problema es utilizar concentraciones crecientes de la sal neutra. Ahora bien, puede llegar un momento en que estas soluciones no sean manejables (76).

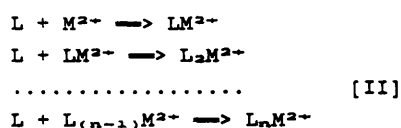
Hemos intentado resolver este problema tratando de aumentar la concentración del anión, al tiempo que, parte de la concentración de catión se desvía hacia reacciones de complejación, de forma que se evita la formación anticipada del hidróxido. Así se pueden llegar a conseguir algunas hidroxisales, cuya obtención por medio de hidróxidos alcalinos presente dificultades.

El agente hidrolizante, al que designaremos L, puede reaccionar de dos maneras:

A.- Con el agua de la disolución.



B.- Con el catión, dando lugar a complejos mononucleares de peso molecular creciente.



Actúan de esta forma sustancias como el hidróxido amónico, la urea, y diversas amidas y aminas.

Hay que hacer notar que, los distintos complejos de M^{2+} contienen el catión, pero no de forma activa capaz de precipitar el hidróxido correspondiente. Esto permite aumentar la concentración de anión aumentando n_0 y α .

La concentración $n_0\alpha$ de agente hidrolizante se reparte en tres destinos diferentes.

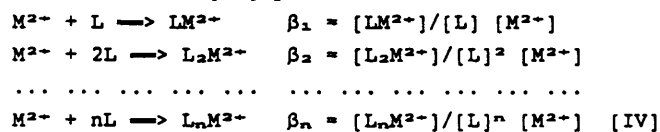
1.- $n_0\alpha_1$: equivalentes de agente hidrolizante que, reaccionando según [I] proporcionan los OH^- suficientes para precipitar la hidroxisal.

2.- $n_0\alpha_2$: equivalentes que, reaccionando según [I] proporcionan OH^- suficientes para elevar el pH.

3.- $n_0\alpha_3$: equivalentes, que reaccionan como ligandos con M^{2+} dando origen a complejos según el esquema [II]. Se incluyen en este apartado, los ligandos L que quedan en el medio sin unirse a cationes ó, simplemente, asociados a una ó varias moléculas de agua. Se cumple que:

$$n_0\alpha = n_0\alpha_1 + n_0\alpha_2 + n_0\alpha_3 \quad [III]$$

Las ecuaciones [II] pueden escribirse también de la forma:



y a partir de aquí, pueden deducirse teóricamente las concentraciones totales de L y de M que se obtendrán mediante

el análisis de aguas madres (si se han destruido previamente todos los complejos). Estas concentraciones totales las denominaremos C_L y C_M . Al mismo tiempo, C_L se compone de dos sumandos distintos, los L que han pasado a ser LH^+ en la solución y los L que forman complejos, a los que denominamos C_L^- y C_L^* respectivamente.

$$C_L = C_L^- + C_L^* = [LH^+] + [L] + [LM^{2+}] + \dots + n[L_nM^{2+}]$$

como

$$C_L^- = [LH^+] = n_0 [\alpha_1 + \alpha_2] \quad \text{y} \quad C_L = n_0 \alpha,$$

se cumple que,

$$C_L^* = C_L - C_L^- = n_0 (\alpha - \alpha_1 - \alpha_2) = n_0 \alpha_3$$

por otra parte

$$C_M = [M^{2+}] + [LM^{2+}] + [L_2M^{2+}] + \dots + [L_nM^{2+}]$$

Además:

$$[A^-] + [OH^-] = [H^+] + [LH^+] + 2\{[M^{2+}] + [LM^{2+}] + \dots + [L_nM^{2+}]\}$$

Si tenemos en cuenta que la precipitación de hidroxisales suele tener lugar entre $pH = 6$ y $pH = 7$ y que $n_0 \alpha_2$ es mucho menor que $n_0 \alpha_1$. Despreciando $[H^+]$ y $[OH^-]$ y suponiendo que A- no reacciona con otras especies, llamando C_A a la determinación analítica de la concentración de anión en aguas madres, tendremos:

$$C_A = [A^-] = n_0 (\alpha_1 + \alpha_2) + 2C_M = n_0 \alpha_1 + 2C_M$$

Así podemos obtener:

$$\alpha_1 = [C_A - 2C_M]/n_0 \quad \text{y} \quad \alpha_3 = \alpha - \alpha_1$$

Las ecuaciones que relacionan la fórmula del precipitado con las concentraciones de las aguas madres son:

$$C_A = n_0 (1 - q/r \alpha_1)$$

$$C_M = n_0 (1 - 2p/r \alpha_1)$$

análogas a las deducidas para los otros casos, sin más que sustituir α por α_1 , que es la parte activa para la hidrólisis del agente hidrolizante-complejante. Al determinar C_A y C_M pueden obtenerse α_1 y α_3 , o bien determinar C_L y C_M y resolver

el sistema formado por:

$$C_M = [M^{2+}][1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n]$$

$$C_L = K_b[L]/[OH^-] + [M^{2+}][\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n]$$

recalculando posteriormente $[LH^-]$, del que se obtiene α_1 , y luego por diferencia α_3 .

La determinación simultánea de C_M , C_A y C_L sirve de comprobación de los sistemas anteriores.

En el desarrollo del presente trabajo se han llevado a cabo determinaciones por los dos procedimientos, y se han comparado los resultados.

III.- METODOS EXPERIMENTALES.

III.- METODOS EXPERIMENTALES.

Para la caracterización fisico-química de los compuestos obtenidos, se realizó, en primer lugar, el análisis químico para establecer la estequiometría de los compuestos y, posteriormente, se llevaron a cabo estudios por las diversas técnicas que se describen a continuación.

III. 1.- METODOS ANALITICOS.

.- Para la determinación del contenido metálico en los compuestos se han utilizado análisis químicos clásicos.

El análisis de cobalto (II) se llevó a cabo por complejometría con EDTA 0.1 M, empleando murexida como indicador. La valoración se lleva a cabo manteniendo el pH = 6 (77).

1 cc EDTA 0.1 M \leftrightarrow 5.983 mg Co (II)

El níquel (II) se determinó también con EDTA 0.1 M y murexida como indicador, fijando el pH a 10 (77).

1 cc EDTA 0.1 M \leftrightarrow 5.871 mg Ni (II)

En el caso del cadmio se empleó EDTA 0.1 M y el indicador utilizado fue Negro de Eriocromo T. El pH se tamponó a 10, con una solución tampón de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (77).

1 cc EDTA 0.1 M \leftrightarrow 11.24 mg Cd (II)

En las muestras insolubles en agua -las correspondientes a sales básicas ó a mezclas de éstas con hidróxido- el sólido se atacó en primer lugar con HCl del 37%. La solución resultante se lleva a sequedad y posteriormente se disuelve en agua. A continuación se lleva a cabo la valoración del catión de la forma anteriormente indicada.

En la bibliografía consultada, no hemos encontrado ningún análisis directo para los sulfonatos. El anión p-toluensulfonato se analizó por dos vías.

.- Para la determinación del anión p-toluensulfonato en disolución y la del existente en las aguas madres de las hidroxisales, tuvimos que poner a punto un método analítico, consistente en pasar volúmenes determinados de las soluciones a través de una resina catiónica, fuertemente ácida (Marca Merck) cuya capacidad de intercambio es de 4.5 meq/g.

El intercambio libera ácido p-toluensulfónico según la reacción:



R: Intercambiador

p-TS: p-toluensulfonato

M: Cation

El ácido eluido se valora con NaOH patrón empleando fenolftaleína como indicador.

Finalmente la resina se regenera, con HCl 4 N, y se lava con agua destilada hasta ausencia de cloruros.

.- En el caso de las muestras sólidas el análisis fue hecho en un aparato de análisis elemental PERKIN ELMER 240C, con el que se obtuvieron los datos de los porcentajes de carbono e hidrógeno, los cuales se transformaron en tantos por ciento de anión p-toluensulfonato mediante un sencillo cálculo de equivalentes.

A partir de los valores analíticos de anión y de cation, en las hidroxisales, se calcularon los equivalentes de OH⁻ con la ecuación de electroneutralidad:

$$eq [OH^-] = eq [M^{2+}] - eq [p-TS^-]$$

En las aguas madres de las hidroxisales, y para poder calcular el producto de solubilidad de las mismas, es

necesario conocer la concentración de todas las especies presentes.

.- El pH se midió en un pHmetro ORION 920, cuando aún estaban las aguas madres en contacto con el precipitado.

.- Las concentraciones de las especies que tienen nitrógeno (NH_4^+ , NH_3 , y complejos aminados) se determinaron alcalinizando la muestra con NaOH (en exceso), calentando a ebullición para la destrucción de todos los complejos aminados. El amoníaco que destila en corriente de aire, se recoge fijado como NH_4^+ sobre un volumen conocido de ácido patrón (H_2SO_4 0.2 N).

De la valoración del exceso de ácido, por retroceso con una base patrón (KOH 0.5 N), se obtiene la cantidad de especies nitrogenadas en la muestra (78).

Las medidas de densidad de los productos obtenidos se han efectuado mediante el método picnométrico de sólidos (79). Los líquidos empleados como dispersantes fueron n-butanol ($d = 0.808 \text{ g/cc}$), ó CCl_4 ($d = 1.592 \text{ g/cc}$) ó tolueno ($d = 0.866 \text{ g/cc}$) en los casos en los que los compuestos se alteraban en contacto con n-butanol.

Todos los reactivos utilizados fueron del grado para análisis.

III. 2.- DIFRACCION DE RAYOS X.

III. 2- a.- Método del polvo.

Los diagramas de difracción de RX se han obtenido por el método del polvo según la técnica de Debye-Scherrer, en un aparato SIEMENS K-810, goniómetro D-500, utilizando la radiación K_α de cobre (Longitud de onda = 1.54178 \AA).

Se realizaron difractogramas de todas las muestras con una velocidad de $1^\circ/\text{min}$ y sensibilidad de $2 \cdot 10^3$, siendo la tensión de trabajo y la corriente del filamento del generador de 40 KV y 25 mA respectivamente. Como patrón interno se utilizó silicio del 99.99% de pureza, finamente pulverizado.

A partir de los diagramas de difracción obtenidos, se realizó la asignación de los índices de Miller para las reflexiones. El programa de cálculo utilizado fue el TREOR 4 (80) y, posteriormente se realizó un refinamiento por mínimos cuadrados con el programa LSUCRE (81), en el Centro de Calculo del C.S.I.C.

III. 2- b.- Cristal único.

A partir de las disoluciones concentradas de los p-toluensulfonatos de cobalto y cadmio se obtuvieron monocristales. Las disoluciones se dejaron evaporar lentamente a temperatura ambiente, y los monocristales se introdujeron en capilares Lindemann, para evitar la posible deshidratación de los mismos.

Las estructuras fueron resueltas en el Departamento de Rayos X del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C.

1.- p-Toluensulfonato de cobalto hexahidratado.

La evaluación cuantitativa del espectro de difracción se llevó a cabo en un difractómetro automático de cuatro círculos PHILIPS PW 1100. Las dimensiones del monocristal seleccionado fueron $0.3 \times 0.25 \times 0.2 \text{ mm}$.

Se recogieron las intensidades de las diferentes reflexiones para $2\theta < 65^\circ$, con sistema de barrido $w/2\theta$, radiación Cu K_α (Longitud de onda = 1.54178 \AA), y monocromador de grafito.

Se midieron 1863 reflexiones independientes de las cuales 1605 se consideraron observadas ($I > 2\sigma(I)$). La intensidad se

corrigió por los factores de Lorentz y polarización.

La estructura fue resuelta por el método de PATTERSON y el proceso de refinamiento se llevó a cabo mediante análisis de mínimos cuadrados de matriz completa. Al final del refinamiento isotrópico fue aplicada una corrección de absorción empírica (82). Posteriormente, se pasó a un refinamiento anisotrópico para todos los átomos no hidrógenos. Los átomos de hidrógeno se localizaron a partir de ΔF y de la geometría molecular, y fueron incluidos con parámetros térmicos isotrópicos en el proceso final de refinamiento.

Posteriormente, se aplicó un sistema de pesos empírico (83), para valores similares de $w\Delta^2$, sobre intervalos de $\sin\theta/\text{longitud de onda}$ y F_o . El valor final del factor de acuerdo fue de $R = 0.043$, $R_w = 0.049$, $s = 4.1$.

El máximo valor de densidad residual en la síntesis final de diferencias de Fourier fue $0.02 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

2.- p-Toluensulfonato de cadmio hexahidratado.

El monocristal, de dimensiones $0.1 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}$ se situó en un difractómetro ENRAF-NONIUS CAD4.

Los parámetros reticulares se obtuvieron por refinamiento de mínimos cuadrados realizado sobre 25 reflexiones medidas en el difractómetro automático de cuatro círculos. La radiación utilizada fue $\text{Mo K}\alpha$ (Longitud de onda = 0.7107 \AA , $\mu = 11.993 \text{ cm}^{-1}$)

Durante la recogida de datos, $2 < \theta < 30^\circ$, las fluctuaciones de las dos reflexiones standar -medidas cada 100 reflexiones- fueron del 0.3 al 15%. Cuando se medían reflexiones al nivel h k 6, el cristal se descompuso. Considerando que los datos obtenidos podían ser suficientes para realizar el estudio, se comenzó el análisis estructural, pero fue necesario hacer un escalado de las intensidades, que tuviera en cuenta estas

anomalías.

Se midieron 1673 reflexiones independientes, de las cuales 1558, con $I > 2\sigma(I)$, se consideraron observadas. Las intensidades se corrigieron por los factores de Lorentz, polarización y absorción, según el método citado en el caso del p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado (82).

Los átomos de cadmio fueron localizados por el método de PATTERSON; los otros átomos, no hidrógenos, se encontraron por síntesis de Fourier y síntesis de diferencias de Fourier.

La estructura fue refinada con parámetros térmicos isotrópicos y anisotrópicos hasta un valor mínimo de $w\Delta^2$ con pesos unidad.

Los átomos de hidrógeno se localizaron por consideraciones geométricas y no se refinaron, pero fueron incluidos en los cálculos con un factor isotrópico de temperatura equivalente al del átomo pesado al que va unido.

El valor final de R fue $R = 0.060$ y

$$R_w = [E(|F_o| - |F_c|)^2 / EwF_o^2]^{1/2} = 0.057$$

En ambos casos -sales de cobalto y cadmio- los factores atómicos de Scattering y los coeficientes de dispersión atómica aplicados fueron tomados de las Tablas Internacionales de Cristalografía (84).

Los cálculos fueron realizados con los programas XRAY76 (85), PARST (86), MULTAN80 (87) y PESOS (83), en un ordenador VAX 11/750 en el Departamento de Rayos X del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C.

III. 3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Todos los sólidos obtenidos han sido estudiados por

espectroscopía IR en la zona de 200 a 4000 cm^{-1} . Los espectros se han realizado en un aparato PERKIN ELMER 580B en el Instituto de Físico Química Mineral del C.S.I.C.

Los compuestos se dispersaron al 3% en KBr -perfectamente seco- y se empastillaron bajo presión de 10.000 Kg/cm^2 .

En ocasiones, con el fin de estudiar la zona alta del espectro -resolución de la banda del agua- se hicieron espectros dispersando la muestra en nujol, y utilizando ventanas de CsCl.

III. 4.- MEDIDAS MAGNETICAS.

Las medidas de susceptibilidad magnética se han realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.C.M. siguiendo un método distinto al de Faraday y al de Gouy, que presenta como innovación un sistema pendular (Figura III-1).

El aparato consta de un electroimán DRUSCH, conectado a una fuente de alimentación que posee las piezas polares talladas convenientemente para que el campo sea constante en una zona determinada del plano horizontal (dirección del eje X).

Entre ambas piezas polares está situado un criostato OXFORD INSTRUMENTS CF 1200 que permite la realización de medidas de susceptibilidades magnéticas entre 4.2 y 500 K. Dicho criostato está conectado a una unidad de control OXFORD INSTRUMENTS 3120. Las medidas, a temperaturas inferiores a 300 K, se llevan a cabo haciendo pasar una corriente de nitrógeno líquido a través del criostato, hasta temperaturas próximas a la de ebullición. El flujo de nitrógeno se controla mediante una consola VTC-30 OXFORD INSTRUMENTS y el arrastre se lleva a cabo mediante una bomba rotatoria especial.

La muestra es sometida a un campo magnético no homogéneo, con

un gradiente de campo perpendicular al eje del péndulo. A diferencia del método de Faraday, la muestra se somete a una fuerza horizontal F que tiende a desplazarla de su posición de equilibrio. Dependiendo del carácter diamagnético o paramagnético del producto estudiado, F toma valores crecientes o decrecientes del gradiente de campo dB/dx . La fuerza de compensación que devuelve la muestra a su posición inicial se obtiene gracias a un dispositivo de control. La medida de la señal varía linealmente en relación a la corriente producida.

La susceptibilidad magnética gramo se deduce de la relación:

$$F = d/dx(MH) = m/H(HdH/dx)$$

Antes de realizar las medidas, el sistema tiene que ser evacuado a una presión de 10^{-4} torr, con objeto de evitar la condensación de vapor de agua y de oxígeno, que tendría lugar, inevitablemente, a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. Además, y con objeto de conseguir un buen aislamiento térmico, la camisa externa del criostato debe ser evacuada a una presión menor de 10^{-3} torr. Dichas condiciones de vacío se consiguen mediante una bomba rotatoria conectada en serie con una difusora, y la medida de la presión interior se realiza con una unidad PENNING-PIRANI.

El sistema permite la realización de medidas de un modo totalmente automático, ya que está gobernado por un ordenador OLIVETTI M-24 conectado a una interfase que controla todas las variables del sistema.

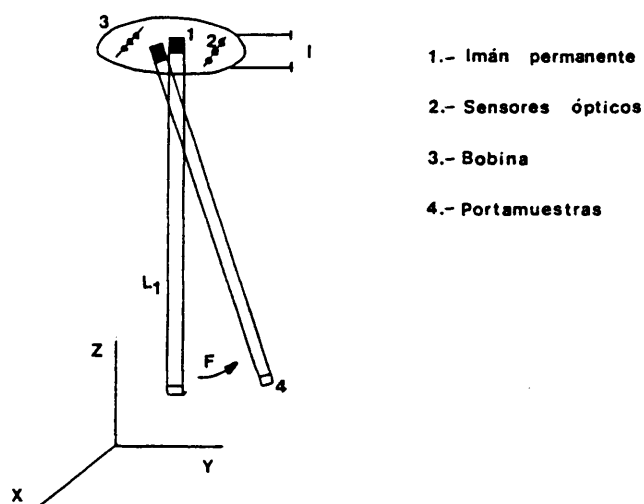
El aparato se calibró -con objeto de conocer el valor del campo en la zona situada entre las piezas polares del electroimán- empleando $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ como sustancia patrón, cuya susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie $\chi_m^{-1} = T/15.86$.

Es necesario medir, también, la señal del portamuestras de teflón para descontarlo del valor de la susceptibilidad magnética del compuesto.

En la figura III-1 se muestra el esquema del péndulo. En la cabeza de la caña hay un imán permanente (1) y, en torno a él hay una bobina (3) gobernada por el ordenador, a través de la interfase.

Cuando se conecta el campo, la caña se desplaza sobre el eje X. El desplazamiento se sigue mediante unos sensores ópticos (2). El ordenador hace que, entonces, se cree una corriente en la bobina de forma que el péndulo vuelve al origen de coordenadas.

Figura III-1.- Esquema del péndulo



III. 5.- ANALISIS TERMICO.

El comportamiento térmico de los compuestos ha sido estudiada en una termobalanza STANTON 780S, que recoge

simultáneamente TG, ATD, y DTG -con termopares de Pt-Rh y alúmina precalcínada como muestra de referencia- con una velocidad de calentamiento de 5°/min, con sensibilidad de 10 mg para el TG y 100 μ V para el ATD.

Se realizaron experiencias en corriente de nitrógeno -50 ml/min- y en atmósfera estática de aire, desde temperatura ambiente hasta 1000°C. La cantidad de muestra empleada fue siempre próxima a 10 mg.

Se llevaron a cabo experiencias en la termobalanza TG 50 de un aparato METTLER modelo TA 3000, en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.C.M., empleando de 10 a 20 mg de muestra. La velocidad de calentamiento varió entre 1 y 10°C/min y también se hicieron algunas experiencias en régimen isoterma.

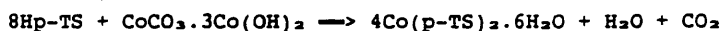
Las experiencias de calorimetría diferencial de barrido fueron realizadas en la célula DSC-30 del mismo aparato METTLER, que permite operar a temperaturas comprendidas entre -170 y 600°C. Como referencia se utilizó un portamuestras vacío previamente calcinado. La cantidad de muestra empleada fue alrededor de 5 mg, y la zona estudiada por nosotros, para el caso de las sales neutras, desde temperatura ambiente hasta 200°C.

IV.- P-TOLUENSULFONATOS METALICOS. RESULTADOS Y DISCUSION.

IV.- P-TOLUENSULFONATOS METALICOS. RESULTADOS Y DISCUSION.

IV. 1.- P-TOLUENSULFONATO DE COBALTO.

Se ha obtenido el p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado por reacción del ácido p-toluensulfónico con carbonato básico de cobalto, y posterior evaporación -a temperatura ambiente- de la solución resultante. El proceso de formación del nuevo compuesto puede expresarse mediante la siguiente reacción.



Antes de proceder a su estudio, se hicieron varios lavados y recristalizaciones para eliminar el exceso de ácido que pudiera haber quedado ocluido, con objeto de obtenerlo en adecuado grado de pureza.

El compuesto se presenta en forma de cristales laminares de forma rectangular, son transparentes, de color rosa-naranja, y estables al aire.

IV. 1- a.- ANALISIS QUIMICO, SOLUBILIDAD Y DENSIDAD.

Los análisis químicos se llevaron a cabo según quedó indicado en el apartado III. 1.

Los resultados analíticos del sólido y los encontrados en solución son los que se recogen en la tabla comparados con los calculados para el p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado. El contenido de agua se calculó por diferencia a 100.

	%C	%p-TS-	%Co	%H ₂ O
Microanálisis	32.84	66.93		
Disolución		66.85	11.60	21.55
Calculados	32.98	67.22	11.58	21.20

Se realizaron ensayos cualitativos y cuantitativos de solubilidad, tanto en agua como en algunos disolventes orgánicos. Los resultados obtenidos son los que se indican a continuación.

I.- Disolventes orgánicos.

Las experiencias se realizaron a temperatura ambiente, correspondiendo los datos cuantitativos a medidas llevadas a cabo en baño termostatzado a 20°C.

<u>Disolvente</u>	<u>Solubilidad (g/l)</u>
Metanol	Parcialmente soluble
Etanol	30.92 (0.154 eq/l)
n-butanol	Parcialmente soluble
Acetona	Insoluble
Eter etílico	Insoluble
Tolueno	Insoluble
Cloroformo	Insoluble
CCl ₄	Insoluble (Los cristales flotan)

II.- Medio acuoso.

Los ensayos cuantitativos fueron llevados a cabo en baño de agua termostatzado.

<u>Temperatura</u>	<u>Solubilidad</u>	
	g/l	eq/l
20°C	65.19	0.325
35°C	86.79	0.433

A ambas temperaturas, el compuesto que cristaliza es el p-toluensulfonato hexahidratado.

El valor medio de la densidad del compuesto, determinado por flotación en una mezcla de CCl₄ y tolueno, a 20°C, es:

$$d = 1.52 \text{ g/cc}$$

Las medidas de densidad realizadas por picnometría, fueron llevadas a cabo empleando tolueno como líquido dispersante, en un baño de agua termostatzado a 20°C. El valor medio que se

obtiene como resultado es:

$$d = 1.55 \text{ g/cc}$$

IV. 1- b.- ESTRUCTURA CRISTALINA.

La bibliografía recoge la resolución de la estructura cristalina del p-toluensulfonato de cinc hexahidratado, por el método bidimensional de Fourier, realizado por Hargreaves (16) en 1957, y la del p-toluensulfonato de magnesio hexahidratado (17).

La estructura del $\text{Co(p-TS)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que resultó isomorfo con los anteriores, ha sido resuelta por nosotros empleando el método del cristal único, llegando a resultados de mayor precisión que los recogidos en la bibliografía para los compuestos análogos de Zn y Mg.

Todos los datos cristalográficos recogidos en esta memoria son más precisos que los encontrados en la bibliografía, habiéndose podido determinar, además, las coordenadas atómicas de los átomos de hidrógeno de una forma aproximada, a partir de consideraciones geométricas.

Esta mayor precisión ha contribuido a obtener valores del factor de acuerdo $R = 0.043$ y $R_w = 0.049$ frente al valor aportado por Hargreaves, $R = 0.15$, en una resolución bidimensional.

La resolución de la estructura del p-toluensulfonato de cobalto (II) hexahidratado por el método del cristal único, muestra que el compuesto presenta simetría monoclinica, grupo espacial $P2_1/n$. Los datos cristalográficos son los que figuran en la tabla IV-1.

TABLA IV-1.- Datos cristalográficos del p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado.

Fórmula molecular: $C_{14}H_{26}O_{12}S_2Co$ $D_o = 1.52 \text{ g/cc}$
 Peso molecular: 509.405 $D_x = 1.526 \text{ g/cc}$
 $F(000) = 530$
 Dimensiones del cristal: $0.3 \times 0.25 \times 0.2 \text{ mm}$
 Número de reflexiones observadas ($I > 2\sigma(I)$): 1605
 $Cu K_{\alpha}$: 1.54179 \AA
 $\mu = 86.031 \text{ cm}^{-1}$
 Sistema cristalino: Monoclínico
 Grupo espacial: $P2_1/n$
 $a = 25.207(2) \text{ \AA}$
 $b = 6.303(1) \text{ \AA}$
 $c = 6.982(1) \text{ \AA}$
 $\beta = 91.69(1)^\circ$
 $V = 1108.82(25) \text{ \AA}^3$
 $z = 4$
 $R = 0.043$
 $R_w = 0.049$

La unidad asimétrica es la mitad de la molécula, por estar el átomo de cobalto situado en posición especial en un centro de simetría.

En la tabla IV-2 se recogen las coordenadas atómicas y los parámetros térmicos de los átomos no hidrógenos.

En la estructura -figura IV-1-, los átomos de cobalto están situados en posición especial en un centro de simetría, con las moléculas de agua colocadas en los vértices de un octaedro, cuyo centro está ocupado por el cobalto. Las distancias cobalto-oxígeno del poliedro de coordinación del cobalto son:

$Co-O(1) = 2.081(4) \text{ \AA}$
 $Co-O(2) = 2.050(3) \text{ \AA}$
 $Co-O(3) = 2.077(4) \text{ \AA}$

y las correspondientes centrosimétricas. La numeración de los átomos corresponde a la de la figura IV-1.

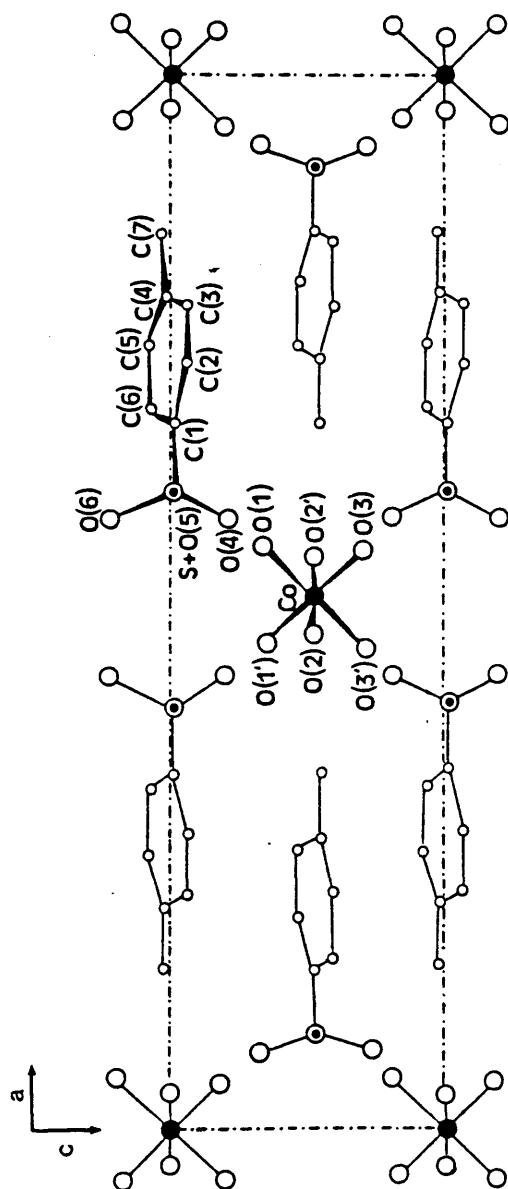


Figura IV-1.- Proyección de la estructura cristalina del $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en el plano ac .

TABLA IV-2.- Coordenadas y parámetros térmicos del
p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado.

Atomo	X	Y	Z	Ueq
Co	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	317(3)
S	0.5957(0)	0.1127(1)	0.0144(1)	358(3)
O1	0.5521(1)	0.6091(5)	0.2965(4)	617(12)
O2	0.4628(1)	0.7892(4)	0.4910(4)	504(10)
O3	0.5478(1)	0.6078(5)	0.7270(4)	627(12)
O4	0.5776(1)	0.0198(5)	0.1916(4)	493(10)
O5	0.5914(1)	0.3421(4)	0.0142(4)	456(9)
O6	0.5704(1)	0.0168(4)	-0.1540(4)	478(9)
C1	0.6639(1)	0.0519(6)	0.0035(5)	396(12)
C2	0.7021(2)	0.1983(8)	0.0526(7)	584(17)
C3	0.7556(2)	0.1421(11)	0.0446(7)	733(21)
C4	0.7711(2)	-0.0555(10)	-0.0144(7)	642(20)
C5	0.7319(2)	-0.1996(9)	-0.0617(7)	661(19)
C6	0.6789(2)	-0.1484(8)	-0.0527(7)	584(16)
C7	0.8293(2)	-0.1141(13)	-0.0287(9)	959(27)
H11	0.557	0.736	0.260	
H12	0.566	0.534	0.223	
H21	0.451	0.842	0.591	
H22	0.454	0.851	0.407	
H31	0.562	0.528	0.804	
H32	0.553	0.727	0.758	
H2	0.690	0.336	0.095	
H3	0.777	0.239	0.074	
H5	0.744	-0.353	-0.099	
H6	0.654	-0.240	-0.100	
H71	0.846	-0.094	-0.160	
H72	0.835	-0.227	0.048	
H73	0.849	0.029	0.012	

TABLA IV-3.- Distancias, ángulos de enlace y ángulos de torsión en el p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Co-O1	2.081(4)	Co-O2	2.050(3)
Co-O3	2.077(4)	S -O4	1.455(3)
S -O5	1.450(3)	S -O6	1.453(3)
S -C1	1.762(4)	C1-C2	1.371(6)
C1-C6	1.380(7)	C2-C3	1.397(7)
C3-C4	1.373(10)	C4-C5	1.374(8)
C4-C7	1.523(8)	C5-C6	1.381(7)

Enlace	Angulo (°)	Enlace	Angulo (°)
O2-Co-O3	89.2(2)	O1-Co-O3	92.8(2)
O1-Co-O2	89.0(1)	O6-S -C1	106.2(2)
O5-S -C1	106.9(2)	O5-S -O6	112.5(2)
O4-S -O5	106.3(2)	O4-S -O6	112.3(2)
S -C1-C2	112.1(2)	S -C1-C6	119.1(2)
C1-C2-C3	119.5(5)	C2-C1-C6	119.4(4)
C3-C4-C7	121.9(6)	C3-C4-C5	117.7(5)
C4-C5-C7	120.4(6)	C4-C5-C6	121.7(5)
C1-C6-C5	120.0(5)		

Enlace	Angulo (°)	Enlace	Angulo (°)
O6-S -C1-C2	139.8(4)	O5-S -C1-C2	19.5(4)
O4-S -C1-C2	-100.5(4)	O6-S -C1-C6	-41.2(4)
O5-S -C1-C6	-161.5(4)	O4-S -C1-C6	78.6(4)
S -C1-C6-C5	-179.8(4)	S -C1-C2-C3	179.0(4)
C2-C1-C6-C5	-0.7(7)	C6-C1-C2-C3	-0.0(7)
C1-C2-C3-C4	1.2(8)	C2-C3-C4-C5	-1.6(9)
C2-C3-C4-C7	178.2(6)	C3-C4-C6-C1	0.9(8)
C7-C4-C5-C6	-179.0(6)	C4-C5-C6-C1	0.3(8)

TABLA IV-4.- ENLACES DE HIDROGENO EN LA ESTRUCTURA DEL
P-TOLUENSULFONATO DE COBALTO HEXAHIDRATADO.

DADOR-H	DADOR...ACEPTOR	H...ACEPTOR	DADOR-H...ACEPTOR
01-H12 0.78	01...05 (0) 2.796(5)	H12...05 (0) 2.03	01-H12...05 (0) 173
01-H11 0.87	01...04 (1) 2.770(5)	H11...04 (1) 1.90	01-H11...04 (1) 173
02-H21 0.85	02...04 (2) 2.744(5)	H21...04 (2) 1.89	02-H21...04 (2) 176
02-H22 0.76	02...06 (3) 2.761(5)	H22...06 (3) 2.01	02-H22...06 (3) 172
03-H31 0.781	03...05 (4) 2.812(5)	H31...05 (4) 2.03	03-H31...05 (4) 174
03-H32 0.80	03...06 (5) 2.762(5)	H32...06 (5) 1.96	03-H32...06 (5) 176

POSICIONES EQUIVALENTES

(0)	X,	Y,	Z
(1)	+X,	+Y+1,	+Z
(2)	-X+1,	-Y+1,	-Z+1
(3)	-X+1,	-Y+1,	-Z
(4)	+X,	+Y,	+Z+1
(5)	+X,	+Y+1,	+Z+1

Los ángulos de enlace del cobalto con los oxígenos a él coordinados son:

$$\text{O}(1)\text{-Co-O}(2) = 89.0(2)^\circ$$

$$\text{O}(1)\text{-Co-O}(3) = 92.8(2)^\circ$$

$$\text{O}(2)\text{-Co-O}(3) = 89.2(2)^\circ$$

Los seis oxígenos que ocupan los vértices del octaedro de coordinación del cobalto proceden de las seis moléculas de agua de hidratación. Estos octaedros están muy poco distorsionados, como se indica en la tabla IV-2 que recoge la geometría cristalina completa.

El otro poliedro, el que forma el grupo C-SO_3 , es un tetraedro irregular, con el átomo de azufre en su interior, los átomos de oxígeno en tres de sus vértices y, en el cuarto vértice, el carbono del núcleo bencénico enlazado al azufre.

En la tabla IV-3, se observa que los ángulos de enlace O-S-O son prácticamente iguales entre sí, y también lo son las distancias S-O , por lo cual, la base del poliedro C-SO_3 puede considerarse un triángulo equilátero mientras que, la distancia de enlace C-S es apreciablemente mayor que las distancias S-O , por lo que podemos considerar que el poliedro formado es una pirámide trigonal y no un tetraedro irregular, como propone Hargreaves (16).

Entre los átomos de oxígeno de los grupos sulfónicos existen enlaces de hidrógeno (Tabla IV-4), que enlazan los dos poliedros mencionados, situándose los radicales orgánicos en los huecos, dando lugar a cadenas que, a su vez, se unen mediante fuerzas de Van der Waals.

IV. 1- c.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El espectro del compuesto en la zona del IR se muestra en la figura IV-2.

En la zona baja del mismo -200 a 1100 cm^{-1} - se encuentran las vibraciones y deformaciones internas del anillo aromático.

Las vibraciones debidas al sistema de dobles enlaces conjugados presentes en el núcleo bencénico, aparecen en la zona de 1400 a 1600 cm^{-1} .

En la zona de 1750 a 2000 cm^{-1} aparecen las bandas de combinación, de intensidad débil.

Las bandas características de las tensiones del grupo SO_2 aparecen a 1193 cm^{-1} (tensión asimétrica) y a 1130 cm^{-1} (tensión simétrica). Las atribuidas a las deformaciones de este grupo se encuentran a 571 cm^{-1} (deformación asimétrica) y a 543 cm^{-1} (deformación simétrica). La banda de 684 cm^{-1} ha sido asignada a la vibración de tensión del enlace carbono-azufre.

Por otra parte a 3418 cm^{-1} se encuentra una banda muy ancha, correspondiente a la vibración de tensión de los OH asociados del agua, con un hombro a 3273 cm^{-1} , lo cual parece indicar dos situaciones diferentes de las moléculas de agua con relación a los enlaces de hidrógeno que éstas forman con los oxígenos del grupo sulfónico.

Asimismo, se observa un desdoblamiento en las bandas asignadas a la deformación de H_2O , que aparecen a 1671 y 1648 cm^{-1} respectivamente, lo cual viene a confirmar la suposición anterior.

Las moléculas que originan la banda a mayor frecuencia son, probablemente, las implicadas en la formación de enlaces de

hidrógeno de mayor longitud (88).

El hecho de que no se observe desdoblamiento en los modos degenerados del grupo sulfónico -vibración de tensión y deformación asimétricas- hace que sea posible admitir que mantiene la simetría C_{3v} . La pirámide trigonal típica de este grupo no se ha deformado apreciablemente ó lo ha hecho a lo largo del eje ternario. Esto indica que las deformaciones del grupo sulfónico -motivadas por los enlaces de hidrógeno que unen los átomos de oxígeno de las moléculas de agua de los octaedros, $Co(H_2O)_6^{2+}$, con los átomos de oxígeno del grupo sulfónico- son equivalentes.

Todo esto está de acuerdo con los datos obtenidos a partir de la resolución de la estructura cristalina.

En la tabla IV-5 se recogen las frecuencias de vibración, comparadas con el p-toluensulfonato de cobalto anhidro sintetizado por Arduini (23), y las asignaciones encontradas (89), (90).

IV. 1- d.- MEDIDAS MAGNETICAS.

Los valores de la susceptibilidad magnética molar obtenida a varias temperaturas se recogen en la tabla IV-6.

La figura IV-3a muestra la variación de la susceptibilidad magnética, χ -expresada en e.m.u./mol-, frente a la temperatura.

Las correcciones diamagnéticas no se tuvieron en cuenta por ser menores del 2% del valor de la susceptibilidad magnética molar.

A partir de la recta encontrada al representar χ^{-1} frente a la temperatura -figura IV-3b- cuya ecuación es:

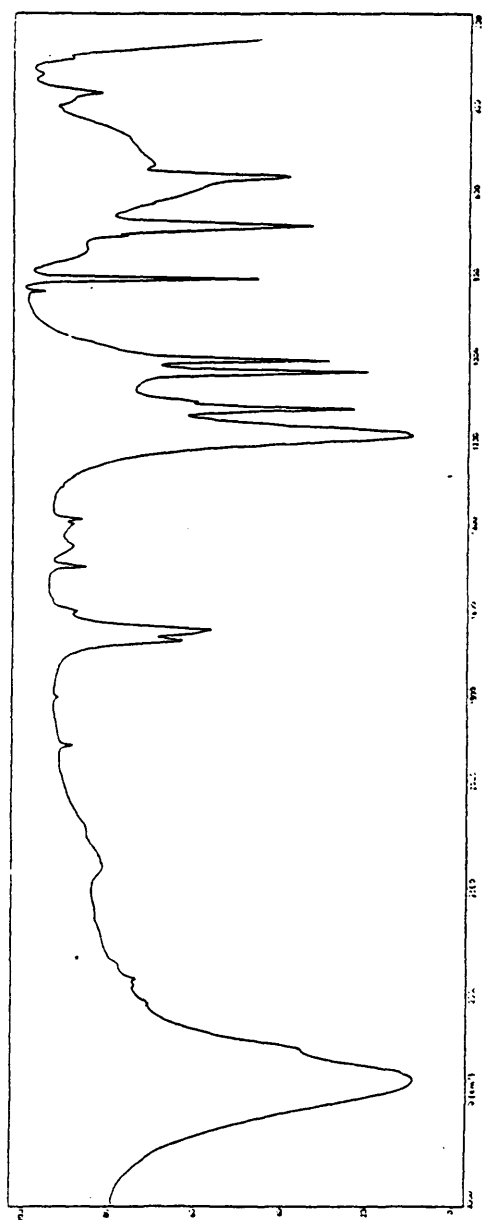


Figura IV-2.- Espectro infrarrojo de p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado.

TABLA IV-5.- FRECUENCIAS DE VIBRACION ENCONTRADAS EN EL ESPECTRO IR DEL P-TOLUENSULFONATO DE COBALTO HEXAHIDRATADO COMPARADAS CON LAS BIBLIOGRAFICAS DEL COMPUESTO ANHIDRO.

exp. (cm ⁻¹)	bibl. (cm ⁻¹)	ASIGNACION
292(d)		} Deformaciones internas del anillo Def. sim. SO ₃ Def. asim. SO ₃ Tensión S-C
331(d)	335(d)	
372(d)	370(d)	
543(d)	488(d)	
571(m)	570(m)	
697(m)	673(m)	} Deformaciones internas del grupo p(-C ₆ H ₄ -CH ₃)
711(d)	703(d)	
816(d)	815(m)	
950(dd)	950(dd)	
1015(m)	1015(m)	
1042(f)	1045(m)	} Tensión sim. SO ₃ Tensión asim. SO ₃ Def. CH ₃ Dobles enlaces conjugados del sistema aromático. Deformación del grupo HOH Sustitución "para" sobre el anillo.
1113(d)	1105(d)	
1130(f)	1130(f)	
1192(f)	1200(f)	
1388(m)		
1399(d)		} Armónicos Tensión sim (CH) _{sat.} Tensión asim (CH) _{sat.} Vibraciones de Tensión de los grupos CH no saturados. Tensión de los grupos OH asociados del H ₂ O.
1453(d)		
1498(m)		
1560(d)		
1602(d)		
1648(f)		
1671(f)		
1807(d)		
1919(d)		
2385(d)		
2860(d)		
2920(d)		
2985(d)		
3040(d)		
3060(d)		
3273(h)		
3418(f)		

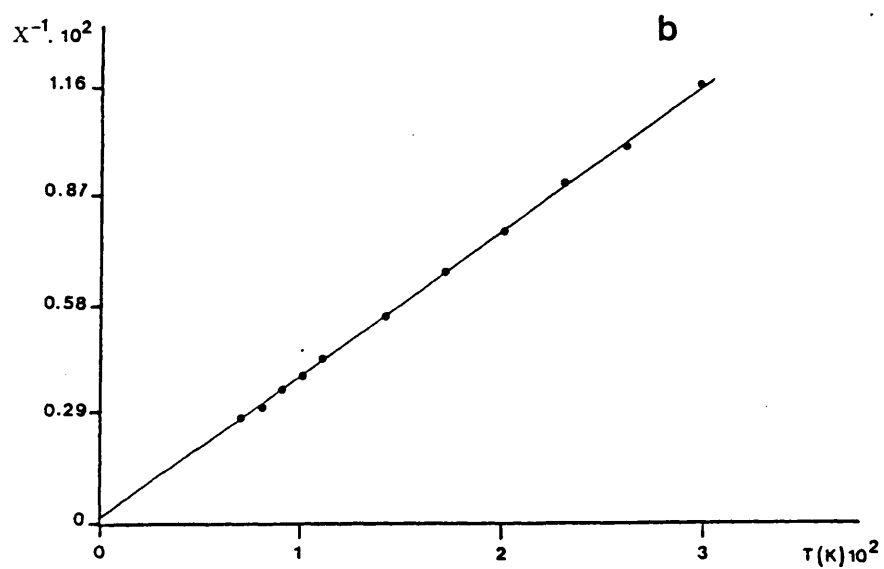
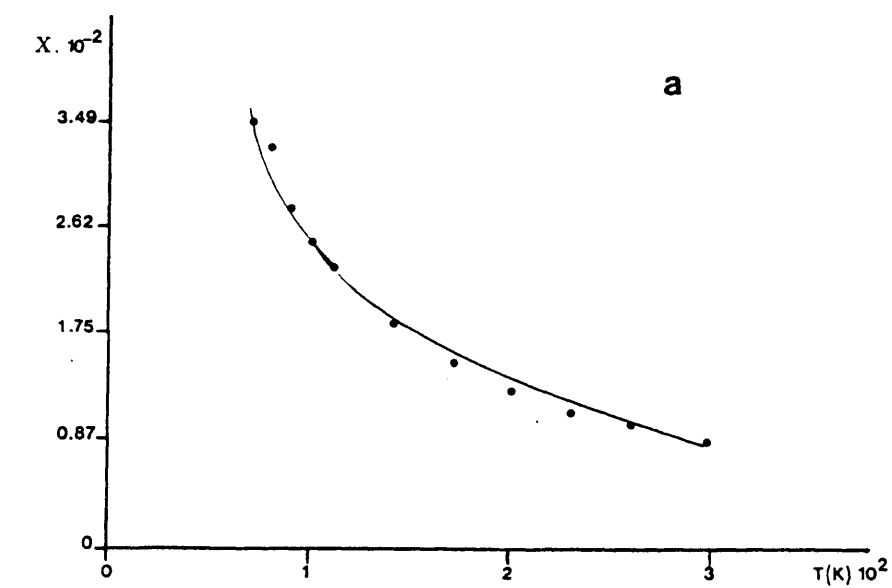


Figura IV-3.- Variación de: a, κ ; b, κ^{-1} frente a T de $\text{Co}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

TABLA IV-6.- RESULTADOS DE LAS MEDIDAS MAGNETICAS REALIZADAS SOBRE EL P-TOLUENSULFONATO DE COBALTO HEXAHIDRATADO.

T (K)	χ_m (e.m.u./mol)	χ_m^{-1}	$\chi_m \cdot T$
296.6	$8.658 \cdot 10^{-2}$	115.50	2.568
260.2	$1.005 \cdot 10^{-2}$	99.52	2.614
229.9	$1.115 \cdot 10^{-2}$	89.70	2.568
199.9	$1.285 \cdot 10^{-2}$	77.80	2.614
170.2	$1.501 \cdot 10^{-2}$	66.64	2.554
140.2	$1.813 \cdot 10^{-2}$	55.16	2.542
110.3	$2.293 \cdot 10^{-2}$	43.60	2.530
100.5	$2.509 \cdot 10^{-2}$	39.86	2.521
90.5	$2.777 \cdot 10^{-2}$	36.01	2.513
80.3	$3.279 \cdot 10^{-2}$	30.50	2.633
70.7	$3.489 \cdot 10^{-2}$	28.66	2.467

$$\chi^{-1} = \theta/C + T/C = 0.9933 + 0.3843 T$$

en la que el factor de correlación es $r = 0.99978$, se obtiene $C = 2.60$ e.m.u./mol K.

El compuesto sigue la ley de Curie Weis, y el valor obtenido para la constante es $\theta = 2.58$ K.

El momento magnético efectivo encontrado,
 $M = [8C]^{1/2} = 4.56$ M.B.,
 es concordante con los valores que se obtienen para los complejos octaédricos de Co^{2+} de campo débil (91), (98).

También es típica, en estos casos, la disminución de la susceptibilidad magnética con la temperatura, como se aprecia en la tabla IV-6 debido al desdoblamiento del término fundamental $^4T_{1g}$.

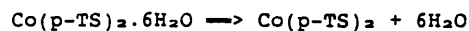
IV. 1- e.- COMPORTAMIENTO TERMICO.

Se ha estudiado el proceso de descomposición térmica del p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado en corriente de nitrógeno y en atmósfera estática de aire, mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial.

*- Corriente de nitrógeno.

En la figura IV-4 se muestra un tratamiento térmico del compuesto hasta 1000°C en corriente de nitrógeno.

En primer lugar, a 100°C se produce la deshidratación; las seis moléculas de agua se pierden, como refleja la curva ATD en una sola etapa, y la transformación es endotérmica.



Pérdida de peso calculada ($50-100^\circ\text{C}$) = 21.20%

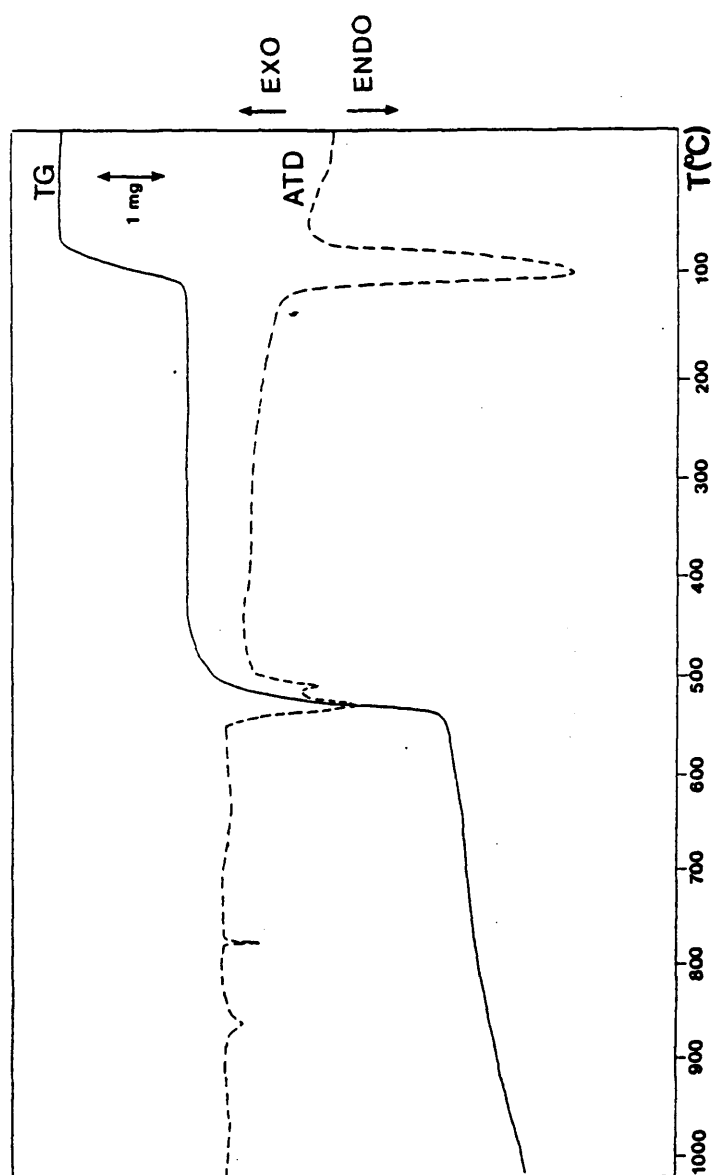


Figura IV-4.- Descomposición térmica de $\text{Co}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en corriente de nitrógeno

Pérdida de peso encontrada (50-100°C) = 20.86%

La sal anhidra es estable hasta 500°C, sin embargo, no fue posible aislarla y caracterizarla debido a que es higroscópica y se transforma rápidamente en el compuesto inicial.

La descomposición de la sal anhidra tiene lugar entre 540 y 620°C. En ese margen de temperatura se suceden dos procesos endotérmicos no separables, que conducen a una mezcla de sulfato de cobalto (II), sulfuro de cobalto (II), y óxido de cobalto (II). Estos compuestos se identificaron mediante difracción de RX sobre el residuo obtenido de una descomposición parcial realizada hasta 650°C.



Variación de peso experimental (50-650°C) = 45.65%

Si suponemos que el proceso tiene lugar con formación intermedia de la sulfona $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$, la variación de peso esperada (50-650°C) es del 48.30%. La diferencia que existe entre estos valores puede atribuirse a que la transformación en sulfona no es total.

A 740°C se produce una nueva transformación endotérmica debido a la descomposición del sulfato de cobalto (II), cuya temperatura de descomposición es 735°C. A partir de esa temperatura la variación de masa es continua hasta 1000°C, temperatura a la cual el residuo está constituido por una mezcla -en proporciones no determinadas- de Co_3S_4 (ASTM 19-364), CoO (ASTM 9-402) y trazas de C (ASTM 26-1078).

La existencia de carbono elemental al final del tratamiento, puede explicar en cierta medida el desajuste entre la pérdida de masa experimental y la calculada en la etapa correspondiente a la descomposición del grupo orgánico. La presencia de carbono en el residuo final implica una descomposición incompleta del radical orgánico, y el hecho de que no

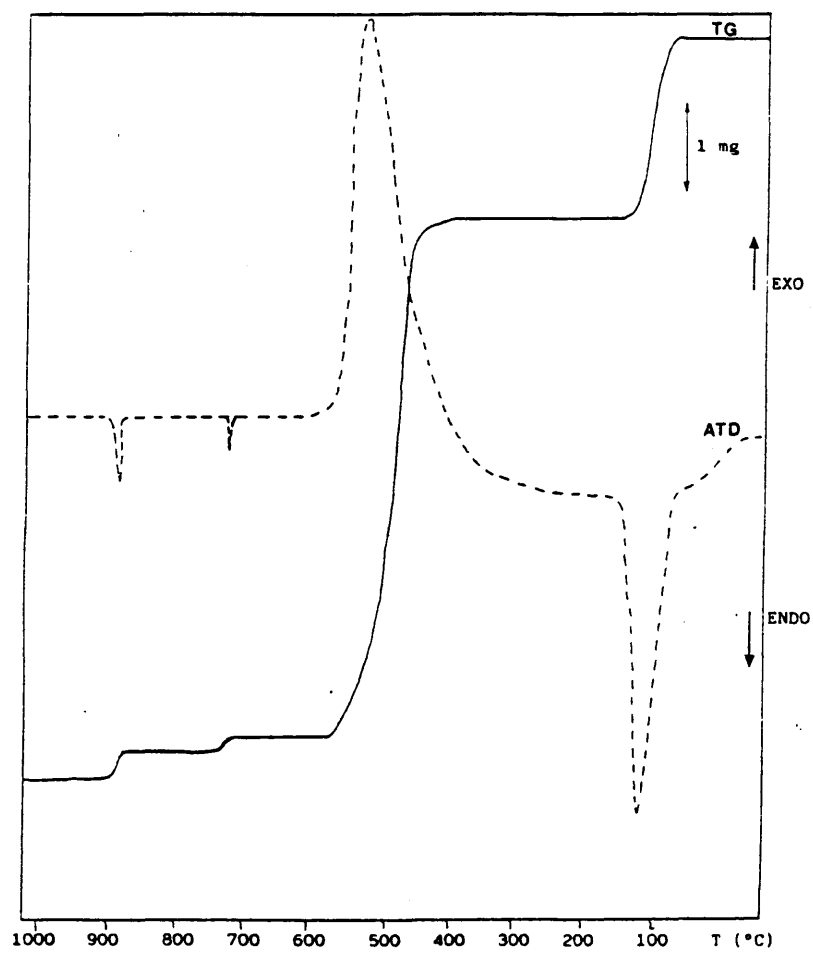


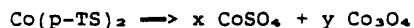
Figura IV-5.-Descomposición térmica de $\text{Co}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de aire.

aparezca carbono en el residuo caracterizado por Rayos X a 650°C, puede deberse a que la proporción de carbono no alcanza el límite de detección de los Rayos X.

*- Atmósfera estática de aire.

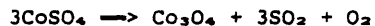
Cuando la descomposición tiene lugar en atmósfera estática de aire -figura IV-5- no se observa diferencia en la deshidratación del compuesto, y la sal anhidra es estable hasta 500°C, como en el caso anterior.

La descomposición de la sal anhidra lleva consigo la combustión del radical orgánico, este hecho queda reflejado en el ATD por un marcado efecto exotérmico. La curva TG registra una variación de masa pronunciada, sin inflexiones en este caso, entre 540 y 660°C. El margen es más amplio que cuando la experiencia se realiza en corriente de nitrógeno y la pérdida de peso experimental es considerablemente mayor que en corriente de nitrógeno, como consecuencia de la combustión. El residuo a 700°C se identifica mediante difracción de Rayos X como una mezcla de sulfato de cobalto (II) y óxido de cobalto (II,III). La reacción que tiene lugar es:



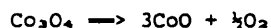
Variación de masa experimental (50-660°C) = 58.92%

A 730°C el ATD muestra un efecto endotérmico que coincide con una ligera variación de masa, debida a la descomposición de los sulfatos presentes en la mezcla.



Variación de masa experimental (50-730°C) = 2.89%

Finalmente, a 900°C, temperatura de la transición:



el ATD registra otra transformación endotérmica, reversible-aparece en la curva ATD cuando se registra el enfriamiento-

como demuestra el hecho de que el residuo final del tratamiento a 1000°C está formado únicamente por Co_3O_4 (ASTM 9-418), como se comprobó por difracción de Rayos X.

*- DSC.

El estudio por calorimetría diferencial de barrido de la deshidratación del compuesto -Figura IV-6- muestra que el efecto endotérmico de la pérdida de las seis moléculas de agua, lleva consigo una variación de entalpía $\Delta H = 448.37 \text{ J/g}$ de muestra inicial. Así la variación de entalpía debida a un mol de agua es:

$$\Delta H = 41.458 \text{ KJ/mol de agua.}$$

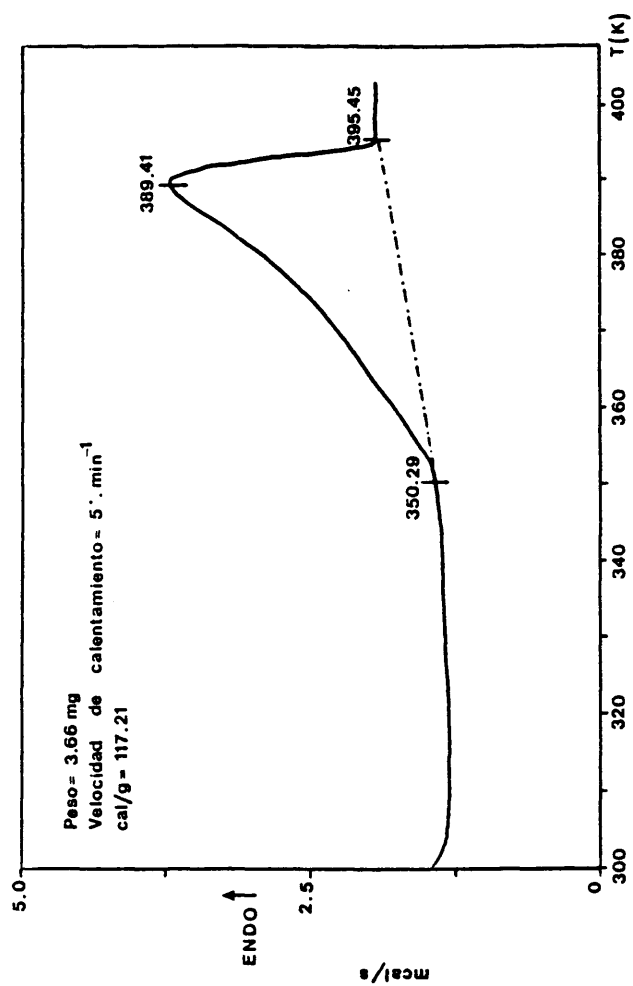
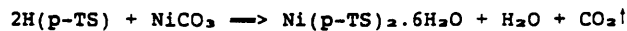


Figura IV-6.- DSC del $\text{Co}(\text{p-TS})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

IV. 2.- p-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL.

El p-toluensulfonato de níquel, obtenido a partir de la reacción de ácido p-toluensulfónico con carbonato de níquel en medio acuoso, cristaliza de la solución resultante cuando ésta se deja evaporar a presión atmosférica y temperatura ambiente.

La reacción de obtención es:



Los cristales de este compuesto son de color verde, transparentes, laminares y de forma tabular.

IV. 2- a.- ANALISIS QUIMICO, SOLUBILIDAD Y DENSIDAD.

Los resultados analíticos -obtenidos según se indica en el apartado III-1- ponen de manifiesto que el compuesto cristalizado es el p-toluensulfonato de níquel (II) hexahidratado, que a lo largo del trabajo aparece con la abreviatura $\text{Ni}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Los datos analíticos son los que figuran a continuación, comparados con los calculados para esta estequiometría.

	%C	%p-TS	%Ni	%H ₂ O
Microanálisis	32.85	66.93		
Disolución		67.16	11.51	21.33
Calculados	32.99	67.25	11.53	21.22

Se han llevado a cabo ensayos cualitativos y cuantitativos de solubilidad. Los resultados numéricos se obtuvieron a partir de experiencias llevadas a cabo en baño de agua, termostatzado a 20°C.

Disolvente	Solubilidad	
	g/l	eq/l
Etanol	78.31	0.3076
n-Butanol	46.33	0.1820
Acetona	Insoluble	...
Eter etílico	Insoluble	...
Tolueno	Insoluble	...
HCCl_3	Insoluble	...
CCl_4	Insoluble	...
H_2O	162.94	0.6400

Se acaba de hacer referencia a la insolubilidad del compuesto en tetracloruro de carbono; en esta experiencia se observó que los cristales de p-toluensulfonato de níquel hexahidratado flotan en dicho disolvente, por lo cual su densidad ha de ser menor que $d(\text{CCl}_4) = 1.593 \text{ g/cc}$.

El valor medio de la densidad del compuesto determinada por flotación en una mezcla de tetracloruro de carbono y tolueno ($d = 0.809 \text{ g/cc}$) a 20°C fue:

$$d(\text{Ni}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1.4949 \text{ g/cc}$$

Las medidas de la densidad llevadas a cabo por el método picnométrico (79), empleando tolueno como dispersante dan como valor medio, a 20°C :

$$d(\text{Ni}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1.51 \text{ g/cc}$$

IV. 2- b.- DIFRACCION DE RAYOS X.

Por el método del cristal único se midieron los parámetros de red y se comprobó que el compuesto es isomorfo con el análogo de cobalto -cuya estructura se describe en IV. 1- b- por lo que no se completó la resolución de la estructura.

Los parámetros reticulares están recogidos en la tabla IV-7, junto a los espaciados observados y los correspondientes índices de Miller, asignados mediante programas de cálculo

TABLA IV-7.- ESPACIADOS OBSERVADOS Y CALCULADOS PARA LA ASIGNACION DE INDICES DEL P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL HEXAHIDRATADO.

<u>d_{obs.} (Å)</u>	<u>d_{calc.} (Å)</u>	<u>I/I₀</u>	<u>h k l</u>
12.690	12.607	100	2 0 0
6.300	6.301	25	4 0 0
5.670	5.634	15	-2 1 0
5.460	5.424	20	(-3 0 1)
5.310	5.301	25	3 0 1
5.050	5.039	15	-3 1 0
4.690	4.671	40	0 1 1
4.210	4.201	35	6 0 0
4.135	4.129	20	-5 0 1
3.940	3.935	25	-5 1 0
3.490	3.482	20	0 0 2
3.150	3.150	20	8 0 0
3.060	3.055	10	-2 2 0
2.980	2.975	10	-2 1 2
2.950	2.948	10	2 1 2
2.880	2.883	10	-3 1 2
2.830	2.830	10	7 1 1
2.760	2.765	5	-4 1 2
2.720	2.723	5	-3 2 1
2.670	2.671	10	-5 2 0
2.560	2.559	5	-9 1 0
2.500	2.504	5	-5 2 1
2.420	2.418	5	-9 1 1
2.380	2.385	5	9 1 1
2.070	2.072	5	-4 1 3

$$a = 25.212(3) \text{ Å}$$

$$b = 6.299(2) \text{ Å}$$

$$c = 6.965(1) \text{ Å}$$

$$\beta = 91^\circ 18'$$

$$V = 1105 (3) \text{ Å}^3$$

GRUPO ESPACIAL $P2_1/n$

EXTINCCIONES SISTEMATICAS

$$h \ 0 \ l \quad h + l = 2n$$

$$h \ 0 \ 0 \quad h = 2n$$

$$0 \ k \ 0 \quad k = 2n$$

$$0 \ 0 \ l \quad l = 2n$$

(81), sobre un diagrama de polvo.

El espectro de difracción coincide exactamente con los obtenidos para el $\text{Co}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

IV. 2- c.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

En la tabla IV-8 se recogen las frecuencias de vibración del p-toluensulfonato de níquel hexahidratado comparado con las del compuesto análogo de cobalto, y las asignaciones encontradas (23), (89), (90).

La figura IV-7 muestra un espectro del compuesto entre 200 y 4000 cm^{-1} .

Las bandas que aparecen a frecuencias bajas se pueden asignar a las vibraciones y deformaciones de los enlaces del núcleo bencénico.

En la zona de 1400 a 1600 cm^{-1} se encuentran las vibraciones características de los dobles enlaces conjugados presentes en el anillo aromático.

Las bandas de combinación se registran en la zona comprendida entre 1750 y 2000 cm^{-1} , y son de débil intensidad.

Las vibraciones de tensión del grupo SO_3 se encuentran a 1189 cm^{-1} (tensión asimétrica SO_3) y a 1131 cm^{-1} (tensión simétrica SO_3). Las asignadas a las deformaciones del grupo aparecen a 570 cm^{-1} (deformación asimétrica SO_3) y a 535 cm^{-1} (deformación simétrica SO_3). La banda que aparece a 687 cm^{-1} incluye la vibración de tensión del enlace carbono-azufre.

Como en el caso del compuesto de cobalto, podemos admitir que el grupo SO_3 mantiene su simetría original, C_{3v} , ya que no se observan desdoblamientos en sus modos degenerados.

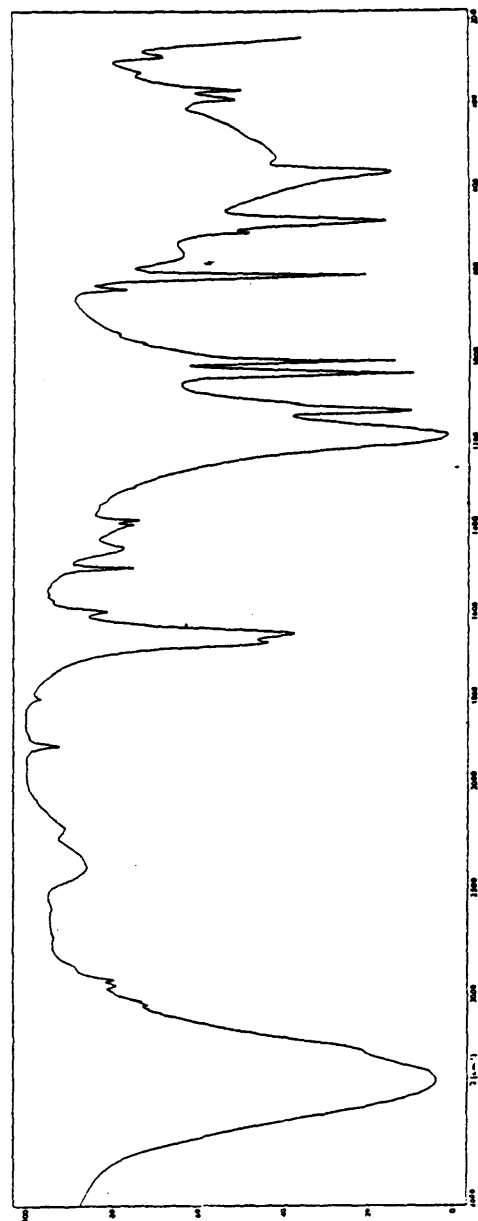


Figura IV-7.- Espectro infrarrojo del p-toluensulfonato de níquel hexahidratado.

TABLA IV-8.- ESPECTRO INFRARROJO DEL P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL HEXAHIDRATADO. COMPARADO CON EL COMPUESTO ANALOGO DE COBALTO.

Ni(pTS) ₂ .6H ₂ O ν (cm ⁻¹)	Co(pTS) ₂ .6H ₂ O ν (cm ⁻¹)	ASIGNACION
	290(d)	} Vibraciones y deformaciones de esqueleto.
	330(d)	
365(m)	365(d)	
400(d)	395(d)	
518(d)	543(d)	Def. sim. SO ₃
573(f)	570(d)	Def. asim. SO ₃
694(f)	697(m)	Tensión S-C
710(d)	710(d)	} Vibraciones y deformaciones internas del sistema p(CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃)
815(m)	815(m)	
	844(m)	
1015(f)	1015(m)	
1041(f)	1041(f)	
	1113(d)	
1131(f)	1130(f)	Tensión sim. SO ₃
1195(f)	1193(f)	Tensión asim. SO ₃
1386(d)	1386(d)	Def. CH ₃
1398(d)	1398(d)	} Vibraciones debidas al sistema de dobles enlaces conjugados del núcleo bencénico.
1450(d)	1445(d)	
1497(d)	1499(d)	
1602(d)	1602(d)	
1644(m)	1649(f)	} Deformación (HOH)
	1672(f)	
	1800(d)	
	1919(d)	
	2408(d)	Armónicos
2845(m)	2850(d)	Tensión sim. (CH) sat.
2926(m)	2921(d)	Tensión asim. (CH) sat.
2950(d)	2985(d)	Tensión (CH) aromáticos
3040(d)	3040(d)	Tensión (CH) aromáticos
3060(d)	3060(d)	Tensión (CH) aromáticos
3273(h)	3275(h)	} Tensión OH del agua
3418(f)	3425(f)	

Las frecuencias de vibración del p-toluensulfonato de níquel hexahidratado son -como se ve en la tabla IV-8- muy similares a las del compuesto de cobalto (II). Si se comparan los dos espectros -figuras IV-5 y IV-7- se puede ver que son superponibles.

Este comportamiento era esperado por nosotros ya que, como se ha dicho en el apartado anterior, ambos compuestos son isomorfos. Por tanto la discusión de las bandas que aparecen en el espectro IR, es análoga para los dos.

Como en el caso del $\text{Co}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se observa en la banda correspondiente a la vibración de tensión del H_2O , a 3410 cm^{-1} , un hombro que aparece a 3265 cm^{-1} ; y la correspondiente a la deformación HOH se desdobra en dos bandas, centradas a 1671 y 1651 cm^{-1} , como consecuencia de la existencia de enlaces de hidrógeno de longitudes diferentes (88), en los que las bandas que aparecen a mayor frecuencia se deben, probablemente a enlaces de hidrógeno de mayor longitud.

IV. 2- d.- MEDIDAS MAGNETICAS.

La tabla IV-9 recoge los valores de la susceptibilidad magnética molar obtenida para temperaturas comprendidas entre 297.8 y 73.6 K .

En la figura IV-8a se muestra la variación de la susceptibilidad magnética, χ (e.m.u./mol), frente a la temperatura.

Como en el caso del compuesto de cobalto no se hicieron correcciones diamagnéticas.

En la figura IV-8b se representa χ^{-1} (mol/e.m.u.) frente a la temperatura. La ecuación de la recta es:

$$\chi^{-1} = \theta/C + T/C = -3.2684 + 0.7960 T \quad (r = 0.99989)$$

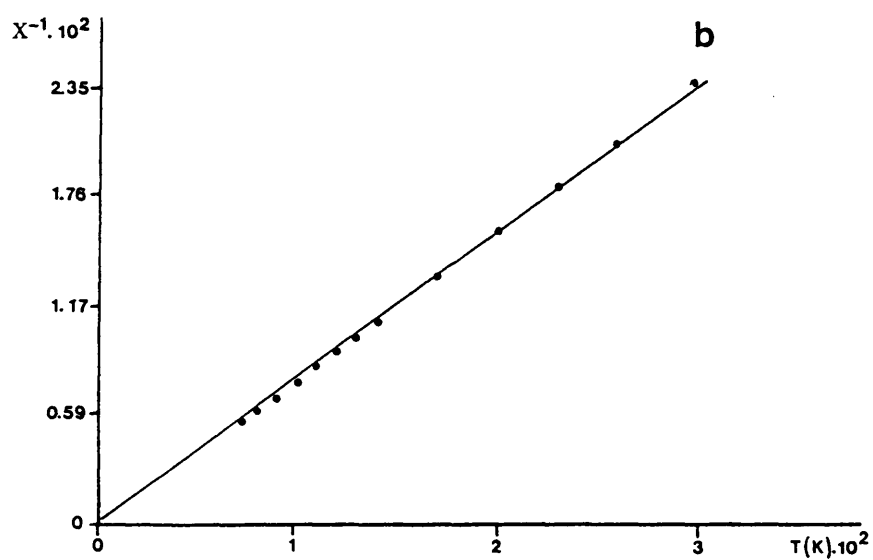
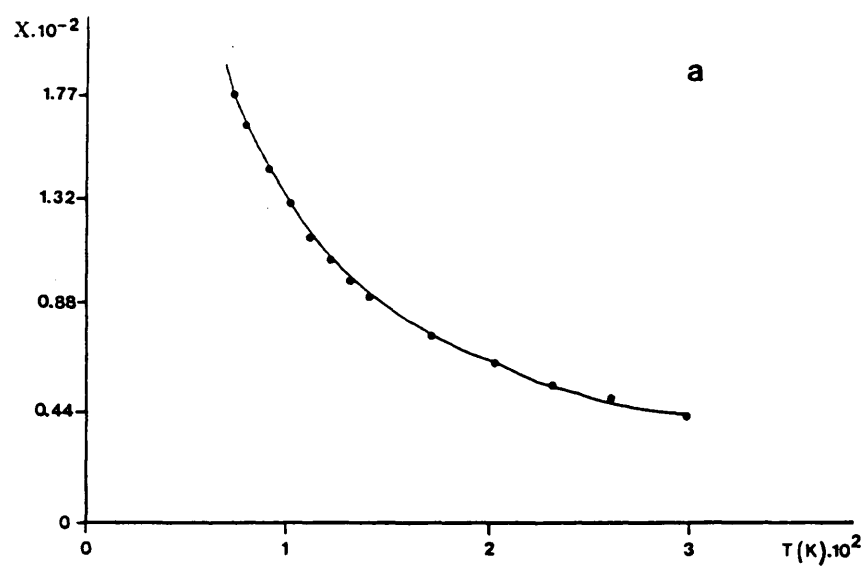


Figura IV-8.- Variación de: a, x ; b, x^{-1} frente a T de $Ni(p-TS)_2 \cdot 6H_2O$

TABLA IV-9.- RESULTADOS DE LAS MEDIDAS MAGNETICAS REALIZADAS SOBRE EL P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL HEXAHIDRATADO.

T (K)	χ_m (e.m.u/mol)	χ_m^{-1}	X.T
297.5	$4.259 \cdot 10^{-3}$	234.80	1.267
259.5	$4.938 \cdot 10^{-3}$	202.50	1.281
229.9	$5.586 \cdot 10^{-3}$	179.00	1.284
199.8	$6.398 \cdot 10^{-3}$	156.30	1.278
170.2	$7.542 \cdot 10^{-3}$	132.60	1.284
139.9	$9.291 \cdot 10^{-3}$	107.60	1.300
130.1	$1.003 \cdot 10^{-2}$	99.66	1.305
120.3	$1.081 \cdot 10^{-2}$	92.48	1.301
110.2	$1.185 \cdot 10^{-2}$	84.38	1.306
100.4	$1.327 \cdot 10^{-2}$	75.34	1.333
90.5	$1.472 \cdot 10^{-2}$	67.93	1.332
80.5	$1.652 \cdot 10^{-2}$	60.53	1.330
77.7	$1.659 \cdot 10^{-2}$	60.28	1.286
73.6	$1.769 \cdot 10^{-2}$	56.53	1.302

con lo que se obtiene un valor para la constante de Curie $C = 1.25 \text{ e.m.u/mol K}$, y para la de Curie Weis $\theta = -4.11 \text{ K}$.

El momento magnético obtenido $M = (8C)^{1/2} = 3.17 \text{ M.B.}$ está dentro de los límites esperados para el Ni^{2+} en entorno octaédrico de campo débil.

IV. 2- e.- COMPORTAMIENTO TERMICO.

Se han realizado estudios térmicos sobre el p-toluensulfonato de níquel hexahidratado, en corriente de nitrógeno y en atmósfera estática de aire, desde temperatura ambiente hasta 1000°C .

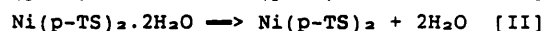
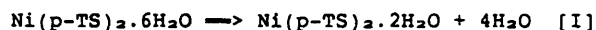
*- Corriente de nitrógeno.

La figura IV-9 representa el TG y el ATD correspondiente a una de las experiencias.

Al principio del tratamiento se observa, entre temperatura ambiente y 110°C , un tramo horizontal -tanto en el TG como en el ATD- durante el cual es estable el hexahidrato.

Entre 110 y 220°C , el TG presenta una pérdida de masa correspondiente a las seis moléculas de agua. La curva TG tiene una inflexión en esa zona y el ATD muestra dos procesos endotérmicos contiguos, centrados a 120 [I] y 145°C [II].

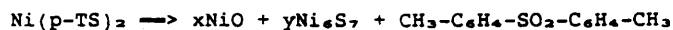
Los cálculos realizados sobre pérdidas de peso en los dos tramos indicados, dan como resultado que en el primero se pierden cuatro moléculas de agua y en el segundo las dos restantes.



Ta(°C)	Δm(exp)%	Δm(calc)%	nH ₂ O
25-220	20.83	21.21	6
25-120	14.25	14.14	4
120-220	6.58	7.07	2

El compuesto resultante -el p-toluensulfonato de níquel anhidro- es estable hasta 550°C, temperatura a la cual se produce la descomposición por desprendimiento del radical orgánico.

La pérdida de peso en el intervalo 550-610°C en el TG lleva consigo, en el ATD un efecto endotérmico desdoblado. Esta variación coincide con la correspondiente a la pérdida de la sulfona CH₃-C₆H₄-SO₂-C₆H₄-CH₃.



Ta(°C)	Δm(exp)%	Δm(calc)
25-610	48.24	48.31

No se observa ninguna otra transformación en la muestra desde esta temperatura hasta 1000°C.

El residuo obtenido a 1000°C -temperatura final de la experiencia- se identifica, mediante difracción de Rayos X, como NiO (ASTM 4-0835) impurificado por trazas de Ni₃S₂ (ASTM 14-275).

En este caso, no se obtuvo sulfato de níquel a temperaturas inferiores a 750°C, como en el compuesto análogo de cobalto, sino que el entorno reductor de carbono provoca, directamente, la formación del sulfuro.

*- Atmósfera de aire.

La figura IV-10 muestra uno de los tratamientos llevados a cabo en atmósfera estática de aire hasta 1000°C.

La reacción de deshidratación se produce de forma análoga a la expuesta en el apartado anterior.

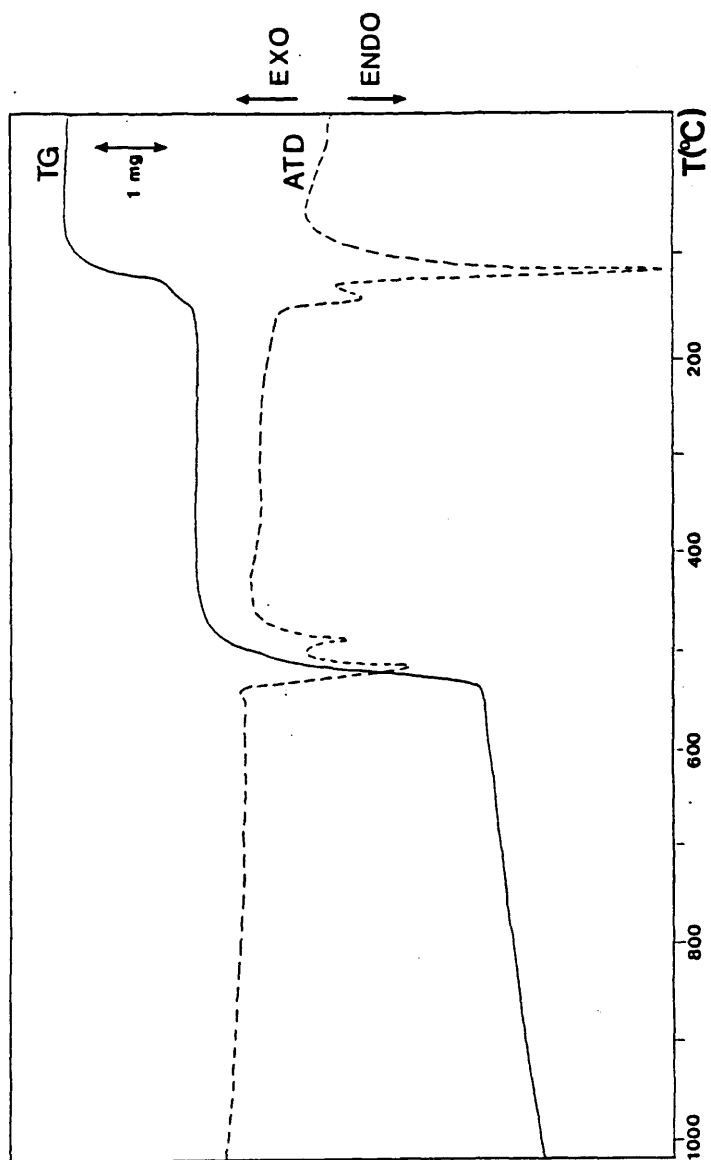


Figura IV - 9.- Descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en corriente de nitrógeno (50 ml/min).

T*(°C)	Δm(exp)%	80	
		Δm(calc)%	nH ₂ O
25-220	20.83	21.21	6
25-120	14.25	14.14	4
120-220	6.58	7.07	2

El compuesto resultante -el p-toluensulfonato de níquel anhidro- es estable hasta 550°C, temperatura a la cual se produce la descomposición por desprendimiento del radical orgánico.

La pérdida de peso en el intervalo 550-610°C en el TG lleva consigo, en el ATD un efecto endotérmico desdoblado. Esta variación coincide con la correspondiente a la pérdida de la sulfona CH₃-C₆H₄-SO₂-C₆H₄-CH₃.



T*(°C)	Δm(exp)%	Δm(calc)%
25-610	48.24	48.31

No se observa ninguna otra transformación en la muestra desde esta temperatura hasta 1000°C.

El residuo obtenido a 1000°C -temperatura final de la experiencia- se identifica, mediante difracción de Rayos X, como NiO (ASTM 4-0835) impurificado por trazas de Ni₃S₂ (ASTM 14-275).

En este caso, no se obtuvo sulfato de níquel a temperaturas inferiores a 750°C, como en el compuesto análogo de cobalto, sino que el entorno reductor de carbono provoca, directamente, la formación del sulfuro.

*- Atmósfera de aire.

La figura IV-10 muestra uno de los tratamientos llevados a cabo en atmósfera estática de aire hasta 1000°C.

La reacción de deshidratación se produce de forma análoga a la expuesta en el apartado anterior.

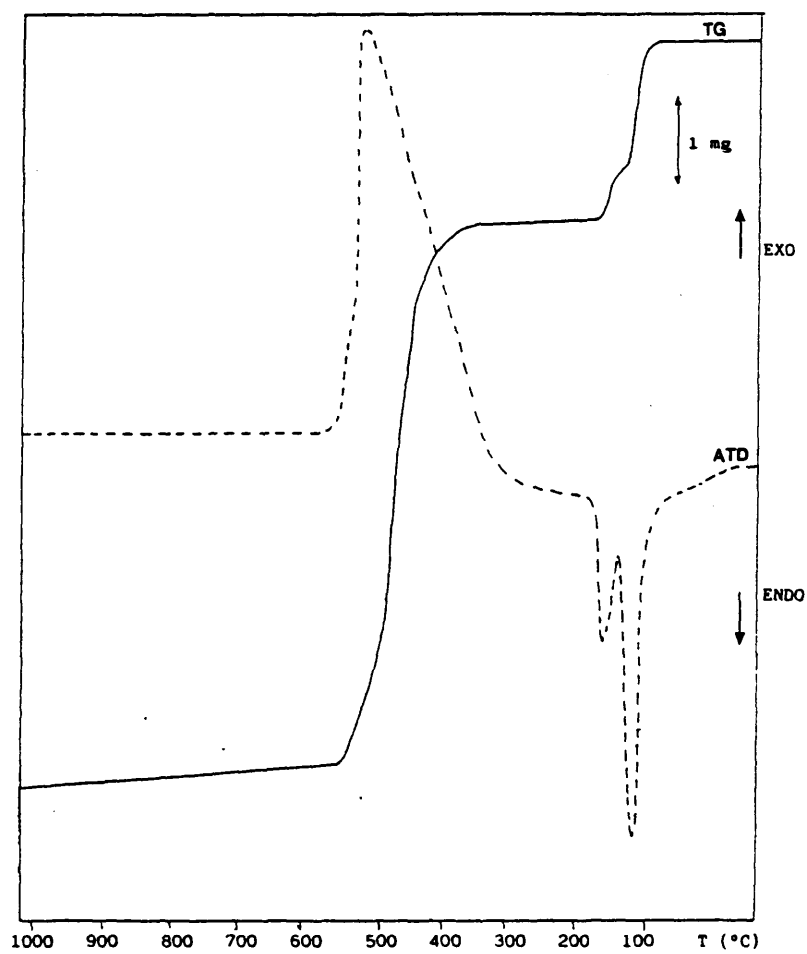
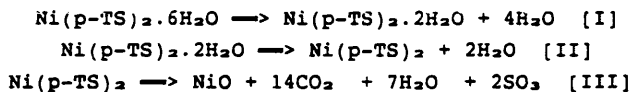


Figura IV-10.- Descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de aire.

La sal anhidra es estable, en este caso, hasta 430°C, momento en el que se produce la combustión del radical orgánico, que se prolonga hasta 660°C. El residuo a esa temperatura es NiO, y hasta 1000°C no se produce ninguna otra transformación, como reflejan las curvas TG y ATD en la figura IV-10.

El espectro de difracción de Rayos X del residuo final coincide con el de NiO (ASTM 4-0835).

Las reacciones que tienen lugar en este caso pueden expresarse mediante el siguiente esquema:



Las variaciones de masa observadas y calculadas son, para cada caso, desde temperatura ambiente:

Reacción	T* (°C)	$\Delta m(\text{exp})\%$	$\Delta m(\text{calc})\%$
I	20-120	14.25	14.14
II	20-220	6.58	7.07
III	20-660	63.90	64.11

*- DSC.

Finalmente, se ha realizado un estudio por calorimetría diferencial de barrido sobre el proceso de deshidratación del $\text{Ni}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entre 25 y 250°C. La experiencia se muestra en la figura IV-11.

El proceso, como ya se ha visto, se desdobra en dos pérdidas sucesivas de agua, que no son separables al realizar la integración para calcular la variación de entalpía.

Tomando el valor H del proceso total, $\Delta H = 691.74 \text{ J/g}$ de muestra inicial, obtenemos un valor de

$$\Delta H = 58.702 \text{ KJ/mol de agua.}$$

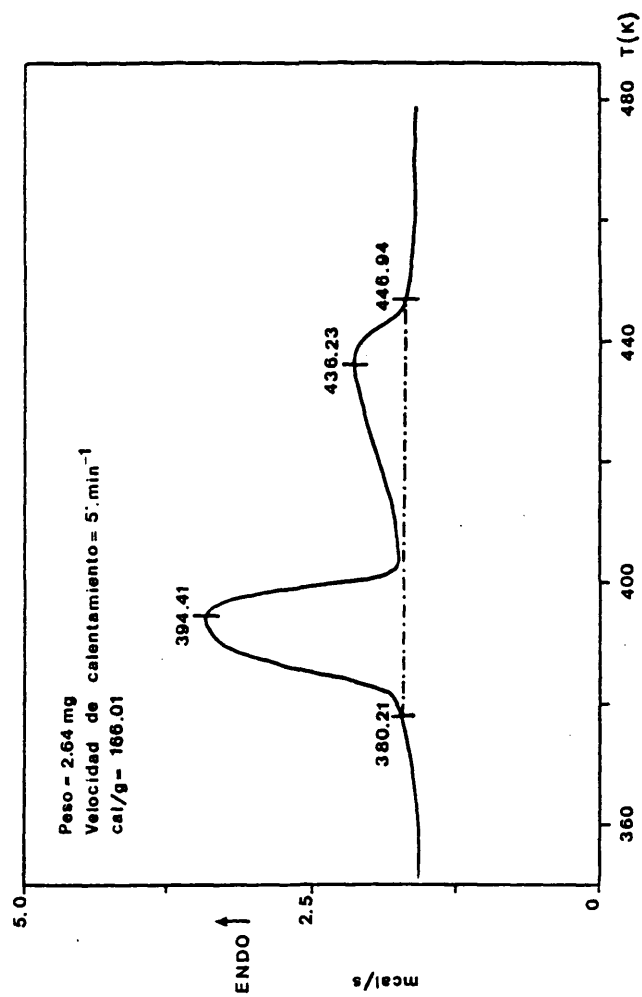


Figura IV-11.- DSC del $\text{Ni}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La sal anhidra resultante se caracterizó por difracción de Rayos X -Tabla IV-10- y análisis químico. Los resultados analíticos son los que se muestran a continuación:

	%C	%p-TS	%Ni
Microanálisis	41.79	85.16	
Disolución		84.90	14.58
Calculado	41.88	85.36	14.64

TABLA IV-10.- ESPACIADOS OBSERVADOS Y CALCULADOS, Y ASIGNACION DE INDICES DEL P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL ANHIDRO. (FASE ESTABLE ENTRE 200 Y 500°C).

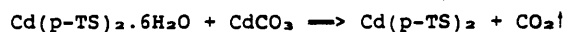
d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I/I ₀	h k l
18.427	18.425	100	0 1 0
9.205	9.212	10	0 2 0
6.145	6.142	20	0 3 0
5.466	5.470	10	2 0 0
4.091	4.085	30	-2 3 0
3.830	3.831	10	-1 1 1
3.451	3.447	10	0 1 1
3.240	3.241	10	-3 2 1
3.055	3.056	10	2 5 0
2.466	2.464	10	-4 4 1
2.390	2.390	5	2 2 1
2.296	2.295	5	2 3 1

TOLERANCIA EN 2 θ = 0.05

$$\begin{aligned}
 a &= 12.3745(6) \text{ Å} \\
 b &= 18.4255(6) \text{ Å} \\
 c &= 3.9696(2) \text{ Å} \\
 \beta &= 117^{\circ} 51' \\
 V &= 800.24(25) \text{ Å}^3
 \end{aligned}$$

IV. 3.- P-TOLUENSULFONATO DE CADMIO.

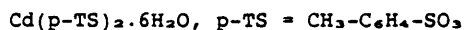
El p-toluensulfonato de cadmio se ha preparado tratando, en proporciones estequiométricas, soluciones acuosas de ácido p-toluensulfónico con carbonato de cadmio, según la reacción:



La evaporación de la disolución resultante, a temperatura ambiente y presión atmosférica, conduce a la formación de cristales aciculares, incoloros y transparentes, que en contacto con el aire llegan a ser opacos.

IV. 3- a.- ANALISIS QUIMICÓ, SOLUBILIDAD Y DENSIDAD.

Los análisis químicos del compuesto -realizados como se indica en el apartado III-1- conducen a establecer la fórmula del compuesto como:



Los resultados analíticos obtenidos en los sólidos, por microanálisis de carbono, y en disolución, son los que se recogen en la siguiente tabla, comparados con los valores calculados para el p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado.

	%C	%p-TS	%Cd	%H ₂ O
Microanálisis	29.25	59.61		
Disolución		59.50	20.01	20.48
Calculados	29.85	60.80	19.97	19.23

Se han llevado a cabo ensayos cualitativos y cuantitativos de solubilidad en agua y en algunos disolventes orgánicos. Los resultados experimentales son los que se detallan a

continuación.

I.- Disolventes orgánicos.

Disolvente	Solubilidad	
	g/l	eq/l
Etanol	272.99	0.97
n-Butanol	106.94	0.38
Acetona	Insoluble	...
Eter etílico	Insoluble	...
Tolueno	Insoluble	...
Cloroformo	Insoluble	...
CCl ₄	Insoluble	...

II.- Medio acuoso.

Se han realizado experiencias para determinar la concentración de saturación de disoluciones a varias temperaturas, en baño de agua termostatzado. Los resultados son los siguientes:

T°(°C)	g/l	eq/l
17.5	360.23	1.28
23	405.26	1.44
35	432.04	1.90

Los dos primeros corresponden al p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado, mientras que el dato de 35°C corresponde al compuesto anhidro, que es el que se obtiene en esas condiciones.

Los resultados analíticos encontrados y calculados, para el p-toluensulfonato de cadmio anhidro, son los siguientes:

	%C	%p-TS	%Cd
Microanálisis	36.60	74.59	
Disolución		74.50	24.50
Calculados	36.97	75.27	24.73

El valor medio de la densidad del hexahidrato, determinada por picnometría (79) empleando tolueno como dispersante, es, a 20°C:

$$d = 1.60 \text{ g/cc}$$

IV. 3- b.- ESTRUCTURA CRISTALINA.

1.- DATOS CRISTALOGRAFICOS.

El p-toluensulfonato de cadmio presenta simetría monoclinica, pertenece al grupo espacial $P2_1/n$. En la tabla IV-11 figuran los parámetros reticulares, junto a la densidad cristalográfica y la encontrada.

TABLA IV-11.- Datos cristalográficos del p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado.

Fórmula molecular: $C_{14}H_{18}O_{12}S_2Cd$ $D_o = 1.60 \text{ g/cc}$
 Peso molecular: 562.872 $D_x = 1.665 \text{ g/cc}$
 $F(000) = 1144$
 Dimensiones del cristal: 0.1 x 0.1 x 0.2 mm
 Número de reflexiones observadas ($I > 2\sigma(I)$): 1558
 $Mo K_{\alpha}$: 0.7107 Å
 $\mu = 11.993 \text{ cm}^{-1}$
 Sistema cristalino: Monoclínico
 Grupo espacial: $P2_1/n$
 $a = 15.490(3) \text{ Å}$
 $b = 6.312(6) \text{ Å}$
 $c = 23.044(4) \text{ Å}$
 $\beta = 94.83(1)^\circ$
 $V = 2245(2) \text{ Å}^3$
 $z = 4$
 $R = 0.060$
 $R_w = 0.057$

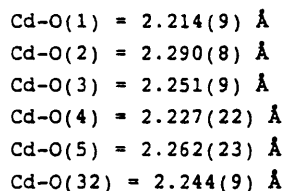
2.- RESULTADOS Y DISCUSION.

En la figura IV-12 se muestra el empaquetamiento cristalino a lo largo del eje b. En "negrita" figura una unidad asimétrica. La numeración de los átomos, en la figura, es la que más adelante se recoge en las tablas. Las líneas discontinuas son las correspondientes a los enlaces de hidrógeno.

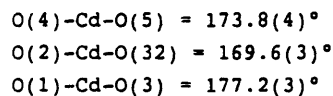
En la tabla IV-12 se recogen las coordenadas atómicas completas y los parámetros térmicos de los átomos no hidrógeno.

El átomo de cadmio está coordinado a seis átomos de oxígeno, de los cuales, únicamente, cinco corresponden a moléculas de agua -O(1), O(2), O(3), O(4) y O(5)-, y el sexto -O(32)- pertenece a un ión sulfonato.

Las longitudes de enlace en el poliedro de coordinación del cadmio son:



Los ángulos que forma el átomo de cadmio con los oxígenos coordinados a él son:



Los átomos O(2), O(3) y, O(4) se unen mediante enlaces de hidrógeno a átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos sulfónicos, mientras que los átomos O(1) y O(5) forman un enlace de hidrógeno con el átomo de oxígeno O(6) de la molécula de agua que no participa en el poliedro de

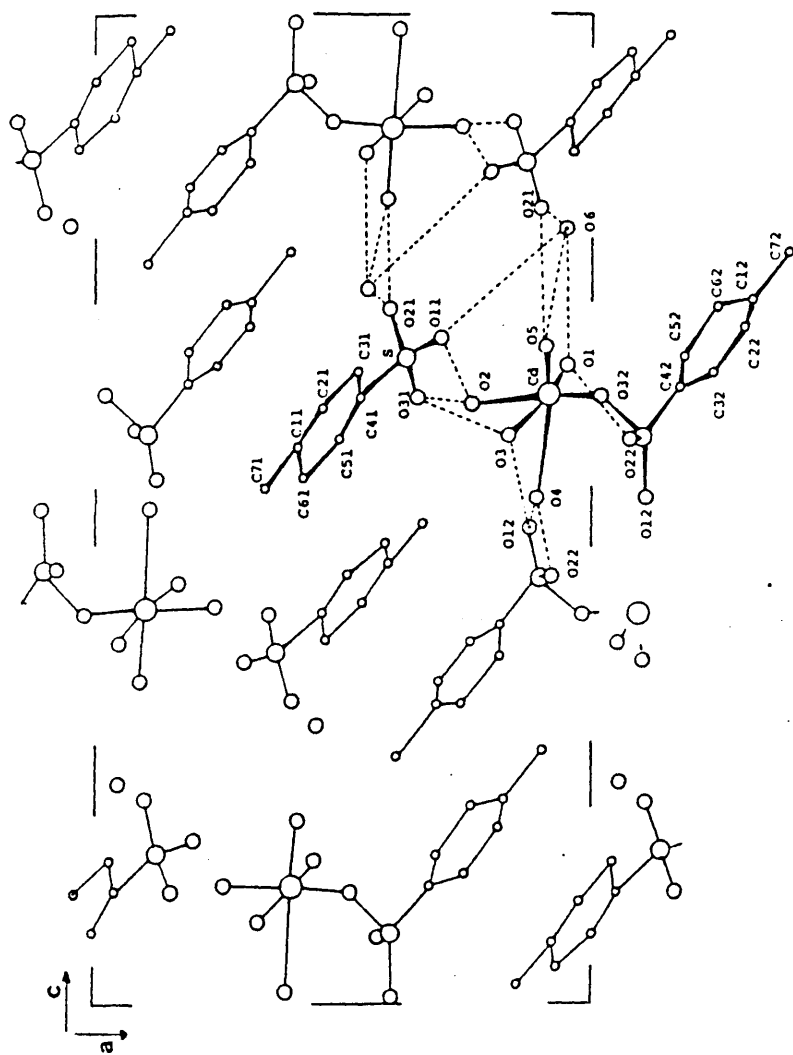


Figura IV-12.- Proyección de la estructura cristalina del $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre el plano ac .

TABLA IV-12.- COORDENADAS ATOMICAS Y PARAMETROS TERMICOS DEL
Cd(CH₃C₆H₄SO₃)₂.6H₂O.

$$U_{eq} = 1/3 \Sigma [U_{1j} \cdot a_{1j} \cdot a_{1j} + a_{2j} \cdot a_{2j} \cdot \cos(a_{1j}, a_{2j})] \cdot 10^4$$

AT M	X	Y	Z	Ueq
Cd	0.89707(5)	0.66582(13)	0.60827(15)	553(28)
O1	0.9532 (5)	0.3526 (12)	0.6328 (8)	224(117)
O2	0.7585 (4)	0.5632 (12)	0.6222 (8)	1084(139)
O3	0.8336 (5)	0.9764 (13)	0.5823 (8)	185(118)
O4	0.8912 (7)	0.5687 (14)	0.5151 (10)	90(161)
O5	0.9184 (8)	0.7562 (16)	0.7034 (10)	110(167)
O6	0.8607 (5)	0.1573 (13)	0.7238 (8)	169(119)
O11	0.6957 (5)	0.2053 (15)	0.6635 (10)	1581(153)
O21	0.5933 (6)	-0.0327 (17)	0.6975 (10)	92(147)
O31	0.6519 (7)	-0.0900 (19)	0.6126 (12)	1742(191)
S11	0.6277 (2)	0.0622 (4)	0.6486 (5)	498(70)
C11	0.4107 (8)	0.4576 (22)	0.5605 (15)	642(241)
C21	0.4632 (9)	0.5311 (21)	0.6040 (15)	845(240)
C31	0.5306 (7)	0.4143 (17)	0.6363 (14)	1108(230)
C41	0.5432 (6)	0.2080 (15)	0.6121 (10)	871(234)
C51	0.4914 (8)	0.1272 (19)	0.5736 (14)	980(227)
C61	0.4245 (7)	0.2507 (22)	0.5366 (13)	571(207)
C71	0.3418 (8)	0.5876 (25)	0.5275 (14)	814(211)
S22	1.0958 (2)	0.9371 (5)	0.5749 (5)	481(81)
O12	1.1153 (7)	0.8556 (15)	0.5254 (12)	740(188)
O22	1.0830 (6)	1.1610 (13)	0.5775 (9)	336(159)
O32	1.0245 (5)	0.8256 (17)	0.5986 (17)	823(123)
C12	1.3271 (8)	0.7869 (33)	0.6942 (20)	2174(343)
C22	1.3221 (8)	0.9793 (27)	0.6788 (13)	202(344)
C32	1.2508 (7)	1.0240 (20)	0.6340 (15)	1341(264)
C42	1.1857 (6)	0.8819 (16)	0.6252 (12)	97(179)
C52	1.1920 (8)	0.6934 (21)	0.6526 (14)	974(222)
C62	1.2624 (9)	0.6453 (24)	0.6899 (15)	969(226)
C72	1.4046 (9)	0.7389 (36)	0.7505 (14)	553(214)

TABLA IV-12.- CONTINUACION.
COORDENADAS DE LOS ATOMOS DE HIDROGENO.

ATOMO	X	Y	Z
H11	0.996	0.287	0.614
H12	0.921	0.287	0.662
H21	0.737	0.444	0.635
H22	0.723	0.679	0.617
H31	0.778	0.956	0.588
H32	0.840	0.997	0.538
H41	0.889	0.427	0.500
H42	0.900	0.658	0.483
H51	0.914	0.665	0.734
H52	0.899	0.881	0.710
H61	0.843	0.263	0.749
H62	0.805	0.175	0.702
H2 1	0.459	0.688	0.607
H3 1	0.563	0.469	0.673
H5 1	0.495	-0.025	0.567
H6 1	0.393	0.192	0.504
H2 2	1.365	1.092	0.695
H3 2	1.245	1.171	0.625
H5 2	1.144	0.587	0.647
H6 2	1.268	0.507	0.718
H71 1	0.302	0.534	0.496
H72 1	0.377	0.709	0.508
H73 1	0.308	0.657	0.557
H71 2	1.395	0.591	0.748
H72 2	1.374	0.823	0.771
H73 2	1.450	0.800	0.731

TABLA IV-13.- POSIBLES ENLACES DE HIDROGENO EN LA ESTRUCTURA DEL
P-TOLUENSULFONATO DE CADMIO HEXAHIDRATADO.

DADOR-H	DADOR...ACEPTOR	H...ACEPTOR	DADOR-H...ACEPTOR
01-H12 0.96	01...O6 (0) 2.912	H12...O6 (0) 1.95	01-H12...O6 (0) 177
02-H21 0.88	02...O11(0) 2.667	H21...O11(0) 1.78	02-H21...O11(0) 178
06-H62 0.97	06...O11(0) 2.820	H62...O11(0) 1.86	06-H62...O11(0) 178
01-H11 0.92	01...O22(1) 2.750	H11...O22(1) 1.83	01-H11...O22(1) 178
03-H31 0.89	03...O31(2) 2.986	H31...O31(2) 2.10	03-H31...O31(2) 173
05-H52 0.86	05...O6 (2) 2.739	H52...O6 (2) 1.88	05-H52...O6 (2) 177
02-H22 0.92	02...O31(2) 2.739	H22...O31(2) 1.82	02-H22...O31(2) 177
03-H32 1.04	03...O12(3) 2.878	H32...O12(3) 1.92	03-H32...O12(3) 152
04-H42 0.96	04...O22(3) 2.788	H42...O22(3) 1.83	04-H42...O22(3) 178
04-H41 0.96	04...O12(4) 2.838	H41...O12(4) 1.88	04-H41...O12(4) 176
06-H61 0.94	06...O21(5) 2.721	H61...O21(5) 1.98	06-H61...O21(5) 134
05-H51 0.93	05...O21(5) 2.940	H51...O21(5) 2.01	05-H51...O21(5) 178
03-H31 0.89	03...O11(2) 3.290	H31...O11(2) 2.74	03-H31...O11(2) 121

(0) x, y, z
(1) x, y-1, z
(2) x, y+1, z
(3) -x+2, -y+2, -z+1
(4) -x+2, -y+1, -z+1
(5) -x+3/2, y+1/2, -z+3/2

TABLA IV-14.- DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE EN LA ESTRUCTURA DEL
P-TOLUENSULFONATO DE CADMIO HEXAHIDRATADO.

ENLACE	DISTANCIA (Å)	ENLACE	DISTANCIA (Å)
Cd -O1	2.214(9)	Cd -O2	2.290(8)
Cd -O3	2.251(9)	Cd -O4	2.227(22)
Cd -O5	2.262(23)	Cd -O32	2.244(9)
O11-S11	1.408(10)	O21-S11	1.418(21)
O31-S11	1.344(21)	S11-C41	1.756(14)
C11-C21	1.319(37)	C11-C61	1.440(26)
C11-C71	1.502(27)	C21-C31	1.435(27)
C31-C41	1.435(21)	C41-C51	1.254(29)
C51-C61	1.503(27)	S22-O12	1.304(28)
S22-O22	1.429(9)	S22-O32	1.453(13)
S22-C42	1.770(19)	C12-C22	1.266(30)
C12-C62	1.341(22)	C12-C72	1.718(41)
C22-C32	1.474(31)	C32-C62	1.364(31)

ENLACE	ANGULO (°)	ENLACE	ANGULO (°)
O5 -Cd -O32	85.7(4)	O4 -Cd -O32	89.6(4)
O4 -Cd -O5	173.8(4)	O3 -Cd -O32	87.1(4)
O3 -Cd -O5	93.6(5)	O3 -Cd -O4	90.1(6)
O2 -Cd -O32	169.6(3)	O2 -Cd -O5	89.9(6)
O2 -Cd -O4	95.4(5)	O2 -Cd -O3	83.7(3)
O1 -Cd -O32	95.6(3)	O1 -Cd -O5	87.5(6)
O1 -Cd -O4	89.1(5)	O1 -Cd -O3	177.2(3)
O1 -Cd -O2	93.7(3)	O21-S11-O31	109.4(8)
O11-S11-O31	111.5(7)	O11-S11-O21	113.7(11)
O31-S11-C41	108.3(9)	O21-S11-C41	106.7(6)
O11-S11-C41	107.0(6)	C61-C11-C71	115.1(15)
C21-C11-C71	124.0(15)	C21-C11-C61	120.5(14)
C11-C21-C31	126.0(14)	C21-C31-C41	112.5(13)
S11-C41-C31	114.2(11)	C31-C41-C51	122.9(11)
S11-C41-C51	122.2(9)	C41-C51-C61	124.0(12)
C11-C61-C51	111.8(15)	O32-S22-C42	103.9(7)
O22-S22-C42	105.8(7)	O22-S22-O32	110.6(6)
O12-S22-C42	105.3(7)	O12-S22-O32	112.0(7)
O12-S22-O22	118.0(9)	Cd -O32-S22	163.1(9)
C62-C12-C72	114.1(17)	C22-C12-C72	113.7(17)
C22-C12-C62	126.3(17)	C12-C22-C32	113.8(15)
C22-C32-C42	118.9(14)	S22-C42-C32	120.3(11)
C32-C42-C52	119.5(12)	S22-C42-C52	120.2(9)
C42-C52-C62	121.0(13)	C12-C62-C52	116.8(16)

TABLA IV-14.- CONTINUACION.

ENLACE	TORSIÓN (°)
O5 -Cd -O32-S22	-154(3)
O4 -Cd -O32-S22	30(3)
O3 -Cd -O32-S22	- 60(3)
O1 -Cd -O32-S22	119(3)
O32-S11-C41-C51	29(2)
O21-S11-C41-C51	- 88(2)
O11-S11-C41-C51	150(2)
O31-S11-C41-C31	-160(1)
O21-S11-C41-C31	82(2)
O11-S11-C41-C31	- 40(2)
C71-C11-C61-C51	-177(2)
C71-C11-C21-C31	-179(2)
C21-C31-C41-S11	178(1)
S11-C41-C51-C61	-173(2)
O22-S22-O32-Cd	86(3)
O12-S22-O32-Cd	- 48(4)
C42-S22-O32-Cd	-161(3)
O32-S22-C42-C52	34(2)
O22-S22-C42-C52	150(2)
O12-S22-C42-C52	- 84(2)
O32-S22-C42-C32	-150(2)
O22-S22-C42-C32	- 33(2)
O12-S22-C42-C32	92(2)
C72-C12-C62-C52	169(2)
C22-C32-C42-S22	176(2)
S22-C42-C52-C62	178(2)

coordinación del cadmio.

En la tabla IV-13, se recogen los posibles enlaces de hidrógeno.

El átomo de oxígeno O(6) de la molécula de agua no unida al cadmio, forma cuatro enlaces de hidrógeno: Es aceptor en los enlaces O(1) y O(5) del poliedro de coordinación del cadmio y, es dador en los enlaces que forma con los oxígenos O(21) y O(11) de grupos sulfonatos, que pertenecen -como se observa en la figura IV-12- a diferentes unidades asimétricas.

En la tabla IV-13, puede verse que la distancia entre los átomos O(3) y O(11) es inferior a la de la suma de radios de Van der Waals, lo cual podría dar lugar a una interacción entre ellos que, como consecuencia, produciría un enlace bifurcado entre O(3)-O(31) ($d = 2.986 \text{ \AA}$) y O(3)-O(11) ($d = 3.290 \text{ \AA}$).

Los valores de los ángulos de enlace que tienen su vértice en el átomo de cadmio -tabla IV-14- muestran, para el poliedro de coordinación, una configuración octaédrica irregular. En dicha tabla se recogen también las distancias de enlace medidas en cada unidad asimétrica.

En la molécula existen algunas longitudes de enlace con valores que soportan el error en la segunda cifra decimal, como consecuencia de la inestabilidad del compuesto ante la radiación X como se ha indicado con anterioridad en el apartado III.2-b.

IV. 3- c.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

En la tabla IV-15 se recogen las frecuencias observadas en el espectro IR del p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado y sus asignaciones (23), (89), (90).

Como se ve en la figura IV-13, el espectro presenta las bandas propias del fenilo p-sustituído, las bandas de los grupos SO_2 y las correspondientes a las moléculas de agua.

A partir de los datos estructurales, sabemos que la mitad de los grupos sulfónicos están unidos al átomo de cadmio a través de enlaces de hidrógeno, conservando así su simetría original C_{3v} ; sin embargo, la otra mitad se enlaza directamente al cadmio. Así se produce una distorsión que rebaja su simetría hasta el grupo C_s .

El conocimiento de este hecho, permite interpretar el espectro infrarrojo.

La banda de 1182 cm^{-1} presenta tres hombros a 1194, 1203 y 1242 cm^{-1} , y se asigna a la vibración de tensión asimétrica de los grupos SO_2 que presentan simetría C_{3v} y C_s .

La banda de 1130 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión simétrica de los grupos SO_2 que pertenecen al C_{3v} .

Es posible razonar de forma análoga en las bandas asignadas a las deformaciones de los grupos SO_2 .

La banda débil de 496 cm^{-1} se debe a la deformación simétrica de los grupos SO_2 que tienen simetría C_{3v} , mientras que, la vibración de deformación asimétrica aparece desdoblada debido a la existencia de dos simetrías diferentes $-\text{C}_{3v}$ y C_s- con los máximos a 575 y 569 cm^{-1} .

La banda fuerte de 698 cm^{-1} incluye la vibración de tensión del enlace carbono-azufre.

La vibración de tensión de los grupos OH asociados del agua, aparece como una banda ancha y fuerte, con máximos a 3460 y 3550 cm^{-1} , y hombros a 3635 y 3668 cm^{-1} .

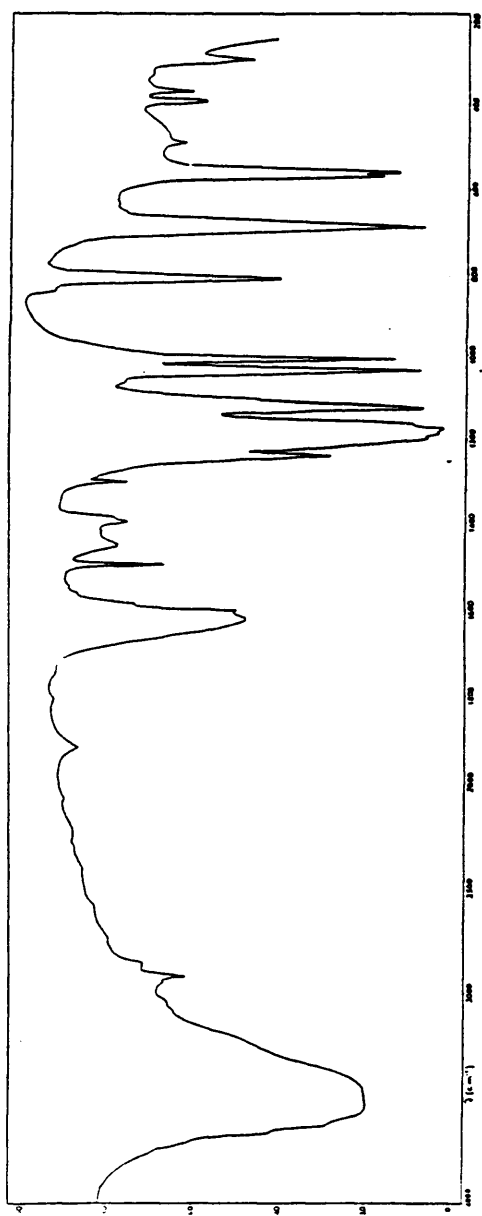


Figura IV-13.- Espectro infrarrojo del p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado.

TABLA IV-15.- ESPECTRO INFRARROJO DEL P-TOLUENSULFONATO DE CADMIO HEXAHIDRATADO.

exp. (cm ⁻¹)	ASIGNACION
300(d)	} Vibraciones y deformaciones de esqueleto.
333(d)	
372(d)	
395(d)	
494(d)	Def. sim. SO ₃
560(m)	} Def. asim. SO ₃ (C _{3v} + C ₂)
570(m)	
700(m)	Tensión C-S
815(m)	} Vibraciones y deformaciones de esqueleto.
1015(f)	
1041(f)	} Tensión sim. SO ₃
1130(f)	
1170(h)	} Tensión asimétrica del SO ₃ (C _{3v} + C ₂)
1193(f)	
1209(h)	
1242(m)	} Def. CH ₃ Vibraciones debidas al sistema de dobles enlaces conjugados.
1302(d)	
1386(d)	
1390(d)	
1450(d)	} Def. (HOH)
1499(d)	
1580(h)	} Armónicos
1600(h)	
1623(f)	} Tensión sim. (CH) sat.
2410(d)	
2850(d)	} Tensión asim. (CH) sat.
2921(d)	
2930(d)	} Tensión (CH) aromáticos
3518(f)	
3622(h)	} Tensión OH asociados.
3665(h)	

La banda fuerte y ancha de 1623 cm^{-1} y la banda aguda de 1600 cm^{-1} se asignan a la deformación de los grupos HOH de las moléculas de agua coordinadas y "libre" que, como se deduce de los datos estructurales, están presentes en el compuesto.

Es de destacar la diferente coordinación de las moléculas de agua en este compuesto, respecto a la encontrada en los p-toluensulfonatos hexahidratados de níquel (II) y cobalto (II), en los que las seis moléculas de agua se encuentran coordinadas directamente al metal.

Las vibraciones de tensión y de deformación de los grupos OH de las moléculas de agua en este compuesto, aparecen a frecuencias mayores y menores, respectivamente que las correspondientes a las sales de níquel y cobalto; ésto puede ser debido a que la coordinación que existe entre las moléculas de agua y el metal es más débil cuando se trata del átomo de cadmio.

IV. 3- d.- COMPORTAMIENTO TERMICO.

*- Atmósfera dinámica de nitrógeno.

En la figura IV-14 se muestra un termograma obtenido en la descomposición térmica del p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado realizado con una corriente de nitrógeno de 50 ml/minuto.

La primera transformación observada es la deshidratación del compuesto.

Entre temperatura ambiente y 100°C se desprenden las seis moléculas de agua en una sola etapa. Esto queda reflejado en el ATD por la existencia de un único proceso endotérmico, que se produce a temperatura inferior que en el caso de las sales de níquel y cobalto. La reacción que tiene lugar es:

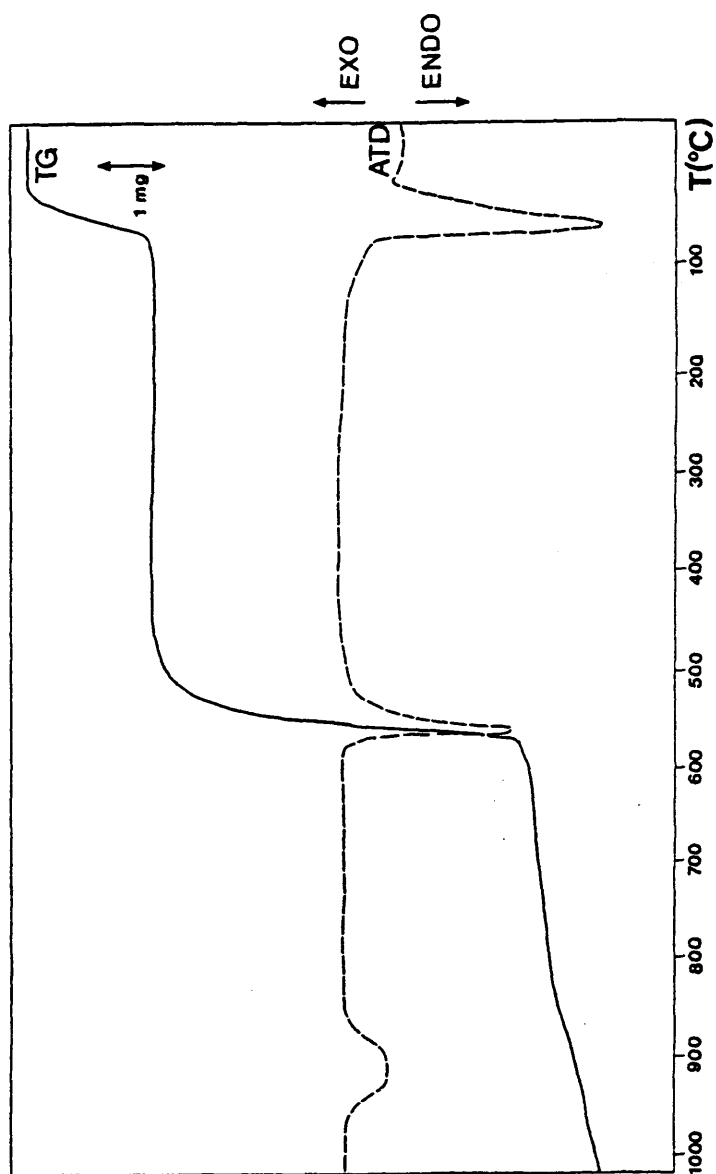
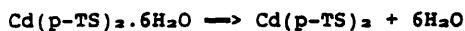


Figura IV-14.- Descuaposisi3n t3rmica del $\text{Cd}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en corriente de nitr3geno (50 ml/min.)



Pérdida de peso calculada (50-100°C) = 19.19%

Pérdida de peso encontrada (50-100°C) = 19.38%

Entre 540 y 560°C, se produce una transformación endotérmica que corresponde a la descomposición del grupo orgánico; lleva consigo una pérdida de masa del 58.55% respecto al compuesto inicial, y da lugar a la formación de sulfuro de cadmio (ASTM 6-0314) y carbono elemental (ASTM 26-1078) que fueron identificados por difracción de Rayos X, en el residuo obtenido en un tratamiento térmico hasta 650°C. La pérdida de masa calculada -suponiendo que la transformación a sulfuro de cadmio fuera total- es del 60.83%.

A partir de 600°C el TG registra una pérdida continua de masa, que se justifica por un pequeño efecto endotérmico en el ATD. Es debido a la sublimación del sulfuro de cadmio que se produce a 940°C, en atmósfera de nitrógeno. En nuestro caso el pico endotérmico está centrado a 900°C, temperatura inferior a la de sublimación, probablemente, como consecuencia de realizar la experiencia con corriente de nitrógeno.

Al sublimar el sulfuro de cadmio arrastra las trazas de carbono elemental, por lo que a 1000°C no queda residuo alguno en la termobalanza.

*- Atmósfera estática de aire.

La figura IV-15 recoge un análisis térmico en atmósfera de aire realizado sobre el p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado.

Como en el caso de los compuestos análogos de níquel (II) y cobalto (II), al modificar las condiciones de la experiencia, no se apreciaba ninguna variación en la deshidratación del compuesto.

A 470°C se produce la descomposición de la sal anhidra por

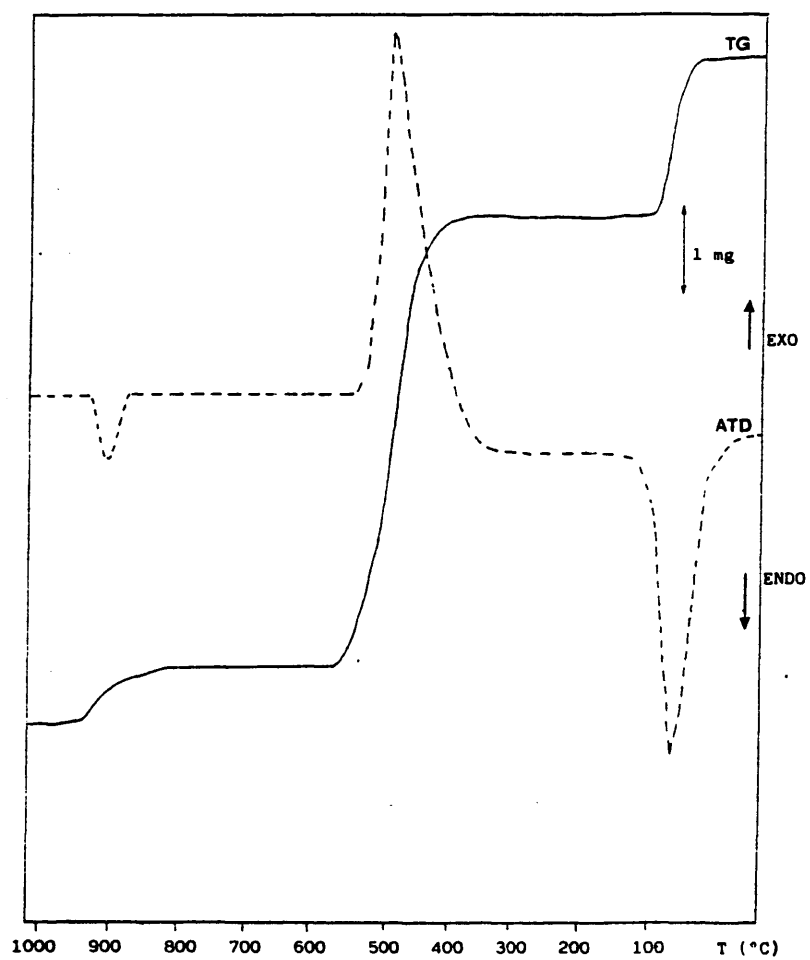


Figura IV-15.- Descomposición térmica del $\text{Cd}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de aire.

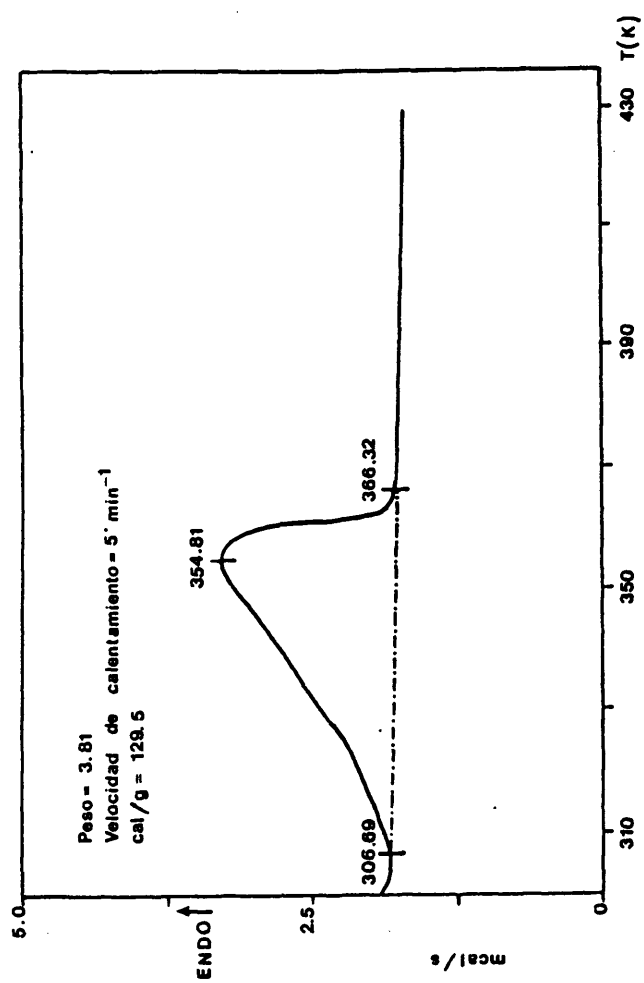


Figura IV-16.- DSC del $\text{Cd}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

combustión del radical orgánico. El ATD registra un fuerte efecto exotérmico, y la pérdida de masa, que finaliza a 550°C, es del 52.52%. El residuo procedente de una descomposición parcial hasta 650°C, se identifica, mediante difracción de Rayos X, como oxisulfato de cadmio (100).

A 900°C hay un nuevo efecto endotérmico debido a la descomposición del sulfato de cadmio. Este proceso lleva consigo una pérdida de masa del 5.88%, con ello el residuo final de la experiencia está constituido únicamente por CdO (ASTM 5-0640), como se comprueba por difracción de Rayos X.

*-DSC.

Finalmente se ha calculado la variación de entalpía de la reacción de deshidratación del compuesto mediante calorimetría diferencial de barrido.

La figura IV-16 muestra la experiencia realizada entre temperatura ambiente y 160°C.

El valor de la variación de entalpía obtenido de la integración de la curva fue $\Delta H = 539.58 \text{ J/g}$ de muestra inicial, lo que conduce a un valor:

$$\Delta H = 50.619 \text{ KJ/mol de agua.}$$

IV. 3- e.- ANALISIS CINETICO DE LA DESHIDRATAACION.

Se ha llevado a cabo el análisis cinético de la deshidratación del p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado. Como ha quedado expuesto en el apartado anterior, las seis moléculas de agua se eliminan en una sola etapa.

El análisis cinético de la deshidratación se hizo por dos métodos, en régimen isoterma y con tratamientos auxotermos.

En primer lugar se llevaron a cabo tratamientos isotermos a

temperaturas comprendidas entre 50 y 70°C. Así se obtuvo la siguiente tabla de valores:

T ^a (°C)	50	55	60	65	70
T ^a (K)	323	328	333	338	343
t _{1/2} (min)	12.4	7.9	7.1	3.9	3.7

t_{1/2} es el tiempo de semidescomposición.

De la representación del $\ln(1/t_{1/2})$ frente al inverso de la temperatura (K) se obtuvo un valor de la energía de activación:

$$E^- = 58 \text{ KJ/mol}$$

Se realizó también, el análisis cinético de la deshidratación en régimen auxotermo a partir de las curvas TG y DTG obtenidas con una velocidad de calentamiento de 4K.min⁻¹.

Se representa $[T/t_{0.5}]^2 \cdot [\alpha'/\alpha_{0.5}']$ frente a α , donde

*- α es el avance de reacción ó fracción de sustancia descompuesta.

*- $\alpha' = da/dt$ y $\alpha_{0.5}' = [da/dt]_{0.5}$

*- $t_{0.5}$ el tiempo de semidescomposición y,

*- T la temperatura absoluta correspondiente.

Comparando la curva así obtenida -figura IV-17- con las patrones de Criado y col. (92), se llegó a la conclusión de que el mecanismo que controla la reacción es R₂ (según la nomenclatura empleada por Sharp (93)). Es decir, en la ecuación:

$$\alpha' = K \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp(-E^-/RT),$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^{1/2}.$$

De la representación del $\ln[\alpha'/f(\alpha)]$ frente a T^{-1} , se obtiene una recta, de cuya pendiente, E^-/R , se calcula el valor de $E^- = 61.66 \text{ KJ/mol}$, y cuya ordenada en el origen proporciona el factor preexponencial de Arrhenius, que toma un valor $\ln A = 16.025$. El factor de correlación de la recta es $r =$

-0.9997, obtenido del ajuste de la misma por mínimos cuadrados.

Al aplicar el método de Freeman y Carrol (94) a los valores experimentales (cuyo factor de correlación en el ajuste fue $r = -0.996$) se encontró una recta de cuya ordenada en el origen y pendiente se calcularon los siguientes parámetros cinéticos:

$$E^* \approx 61.37 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$n = 0.5 \text{ (orden de reacción)}$$

para valores de α comprendidos entre 0.2 y 0.85.

La aplicación del método de Freeman y Carrol modificado por Jerez (95), empleando el concepto de máximo gradiente, condujo a los siguientes resultados:

$$n = 0.52$$

$$E^* = 62.31 \text{ KJ/mol}$$

Si con este método se postula $n = 0.5$, el valor obtenido para la energía de activación es:

$$E^* = 61.36 \text{ KJ/mol}$$

Como se ha visto, todos los valores son concordantes y podemos concluir este estudio, proponiendo que la deshidratación del p-toluensulfonato de cadmio sigue un mecanismo R_2 , es decir, progresión de interfase bidimensional que se ajusta a la ecuación:

$$d\alpha/dt = K(1 - \alpha)^{1/2} = A \cdot \exp(-E^*/RT)$$

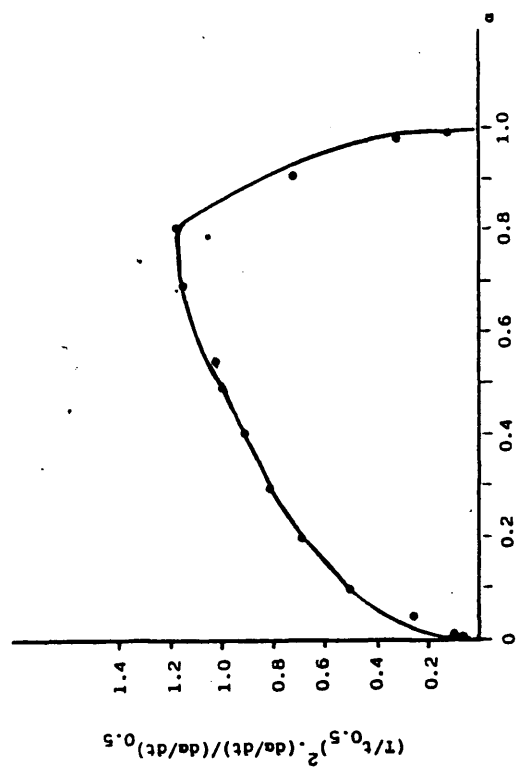


Figura IV-17.- Datos experimentales de la deshidratación de $\text{Cd}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, concordantes con mecanismo tipo R_2 .

V.- PRODUCTOS DE HIDROLISIS. RESULTADOS Y DISCUSION.

V.- PRODUCTOS DE HIDROLISIS. RESULTADOS Y DISCUSION.

V. 1.- HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE COBALTO.

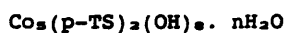
El proceso de hidrólisis del p-toluensulfonato de cobalto (II) hexahidratado se ha llevado a cabo siguiendo, en todas las experiencias, el método de volumen fijo (3).

La hidrólisis directa del $\text{Co}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con hidróxidos alcalinos y con hidróxido amónico, conduce a la formación de una única fase cristalina de estequiometría 4/1 expresada como proporción de hidróxido a sal neutra.

Si el p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado se hidroliza con soluciones de carbonatos alcalinos se forma, como único producto sólido, el hidroxicarbonato de cobalto 3/1.

Mediante hidrólisis inversa, esto es, por la acción del ácido p-toluensulfónico sobre suspensiones de hidróxido de cobalto (II) sólo se logra la redisolución de éste último.

El hidroxip-toluensulfonato de cobalto obtenido es un sólido verde, microcristalino, cuya estequiometría responde a la fórmula:



A continuación, se describen las experiencias realizadas, los resultados obtenidos y la caracterización del compuesto.

V. 1- a.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Como operación previa a la precipitación de hidroxisales, y con el fin de verificar la posible existencia de las mismas, se realiza una curva de hidrólisis midiendo el pH de una solución de sal neutra. La variación de pH que se produce al agregar cantidades crecientes de agente hidrolizante sobre la disolución, puede dar una idea del número y la composición de las hidroxisales formadas, ya que una inflexión en la curva de pH supone la aparición de una nueva fase en el precipitado.

En estas condiciones no se alcanza el equilibrio y, a la curva obtenida la denominamos "curva de hidrólisis dinámica".

En la figura V-1, se muestra una curva de hidrólisis dinámica, realizada a partir de una disolución 0.25 N de p-toluensulfonato de cobalto (II) sobre la que se van añadiendo cantidades crecientes de NaOH 0.5 N. Se observa que solamente existe una variación brusca del valor de pH, y que ésta tiene lugar para un valor del grado de hidrólisis próximo a $\alpha = 0.8$.

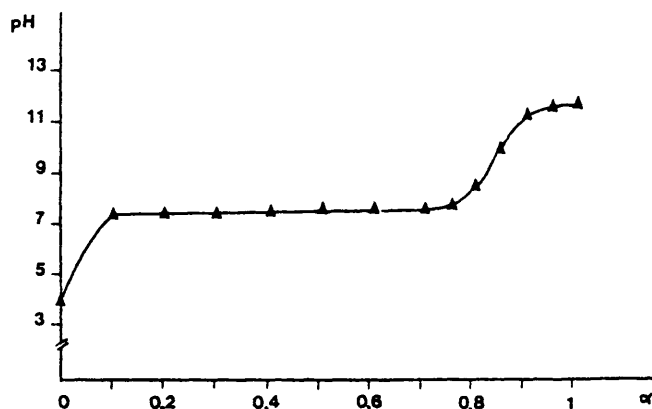


Figura V-1.- Variación de pH frente a α . $\text{Co}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

TABLA V-1.- PREPARACION DE HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE COBALTO. EXPERIENCIAS REALIZADAS.

MUESTRA	no (N)	A) EXPERIENCIAS LLEVADAS A CABO EMPLEANDO NaOH COMO AGENTE HIDROLIZANTE.				
		TANTO POR UNO DE AGENTE HIDROLIZANTE	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	TEMPERATURA (°C)	PRODUCTOS IDENTIFICADOS	
A-1	0.30	0.20	40 días	25	HSAL	
A-2	0.30	0.30	40 días	25	HSAL	
A-3	0.30	0.40	40 días	25	HSAL	
A-4	0.30	0.50	40 días	25	HSAL	
A-5	0.30	0.60	40 días	25	HSAL	
A-6	0.30	0.70	40 días	25	HSAL	
A-7	0.30	0.80	40 días	25	HDO + HSAL	
B-1	0.70	0.25	60 días	25	SAL + HSAL	
B-2	0.70	0.50	60 días	25	SAL + HSAL	
B-3	0.70	0.60	60 días	25	SAL + HSAL	
B-4	0.70	0.70	60 días	25	HSAL	
B-5	0.70	0.80	60 días	25	HSAL	
B-6	0.70	0.90	60 días	25	HSAL + HDO	
C-1	0.30	0.25	30 días	10	HSAL	
C-2	0.30	0.40	30 días	10	HSAL	
C-3	0.30	0.75	30 días	10	HSAL + HDO	
C-4	0.30	0.80	30 días	10	HSAL + HDO	
C-5	0.30	0.85	30 días	10	HDO + HSAL	
C-6	0.30	0.90	30 días	10	HDO	
C-7	0.30	1.00	30 días	10	HDO	

TABLA V-1.- CONTINUACION.

MUESTRA	no (N)	TANTO POR UNO DE AGENTE HIDROLIZANTE	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	TEMPERATURA (°C)	PRODUCTOS IDENTIFICADOS
D-1	0.50	0.35	30 días	10	SAL + HSAL
D-2	0.50	0.50	30 días	10	SAL + HSAL
D-3	0.50	0.65	30 días	10	HSAL
D-4	0.50	0.80	30 días	10	HSAL
D-5	0.50	0.85	30 días	10	HSAL + HDO
D-6	0.50	0.90	30 días	10	HSAL + HDO
E-1	0.30	0.30	14 días	10	HSAL
E-2	0.30	0.40	14 días	10	HSAL
E-3	0.30	0.60	14 días	10	HSAL
E-4	0.30	0.70	14 días	10	HSAL
E-5	0.30	0.80	14 días	10	HSAL + HDO
E-6	0.30	0.90	14 días	10	HSAL + HDO
E-7	0.30	1.00	14 días	10	HDO

TABLA V-1.- CONTINUACION.

B) EXPERIENCIAS EMPLEANDO OTROS AGENTES HIDROLIZANTES.

MUESTRA	no (N)	TANTO POR UNO DE AGENTE HIDROLIZANTE	AGENTE HIDROLIZANTE	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	TEMPERATURA (°C)	PRODUCTOS IDENTIFICADOS
P	0.30	0.50	Na ₂ CO ₃	40 días	25	CoCO ₃
K	0.30	0.50	KOH	40 días	25	HSAL
N	0.30	0.50	NH ₃	40 días	25	HSAL
R	0.30	0.60	NaOH	6 horas	100	HDO
H-1	0.40	0.10	Hp-TS	30 días	25	HDO
H-2	0.40	0.20	Hp-TS	30 días	25	HDO
H-3	0.40	0.30	Hp-TS	30 días	25	HDO
H-4	0.40	0.40	Hp-TS	30 días	25	HDO
H-5	0.40	0.50	Hp-TS	30 días	25	HDO
H-6	0.40	0.60	Hp-TS	30 días	25	HDO
H-7	0.40	0.70	Hp-TS	30 días	25	SAL + HDO
H-8	0.40	0.80	Hp-TS	30 días	25	SAL
H-9	0.40	0.90	Hp-TS	30 días	25	SAL

* La normalidad, no, está referida en todos los casos al volumen final fijo, que fue de 200 cc en todos los casos excepto en la experiencia R, en la que Vo = 500 cc.

SAL = Co(PTS)2.6H₂O HSAL = Co5(PTS)2(OH)8.nH₂O HDO = Co(OH)₂

Teniendo en cuenta que, la estequiometría de una hidroxisal $M_pA_q(OH)_x$ está relacionada con el valor límite de formación de la misma mediante la expresión:

$$1 - Z_M (p/r) \alpha_1 = 0$$

para $\alpha_1 = 0.8$ obtendremos una estequiometría $M_2A_2(OH)_4$ (4/1), sin embargo, una ligera variación de α_1 provoca un cambio de estequiometría. Así, por ejemplo, si $\alpha_1 = 0.75$, la hidroxisal obtenida sería $M_2A(OH)_3$ (3/1).

A la vista de la curva de hidrólisis dinámica obtenida-figura V-1-, se hidrolizaron soluciones de sal neutra, de diferentes concentraciones, con distintos tantos por uno de NaOH -exenta de carbonatos- dirigiendo siempre nuestras experiencias a establecer el ~~α límite~~ de formación de la hidroxisal. Así, en todas las series los valores de α elegidos de manera prioritaria, están en la zona comprendida entre $\alpha = 0.7$ y $\alpha = 0.85$, para tratar de establecer con exactitud el valor límite de α .

La tabla V-1 muestra las experiencias realizadas, los distintos valores del grado de hidrólisis, α , empleados para cada serie, la temperatura y el tiempo de envejecimiento.

Las disoluciones de sal neutra, de las normalidades indicadas en la tabla V-1, se prepararon a partir del p-toluensulfonato de cobalto (II) y se analizaron con el fin de conocer exactamente su concentración n_1 . Posteriormente, conocida n_1 , se recalculan los valores de α a partir de su definición. Este es el motivo por el cual, en ocasiones, los valores del grado de hidrólisis experimentan ligeras variaciones respecto a los valores buscados por nosotros.

Las series A, C y, E se precipitaron con corriente de nitrógeno -para evitar la oxidación del cobalto (II) a cobalto (III)-, y agitación continua durante la adición del agente hidrolizante. En estas experiencias, se empleó NaOH exenta de carbonatos. Las temperaturas de envejecimiento fueron 25, 10 y, 25°C respectivamente, durante el tiempo que ha quedado

indicado en la tabla V-1. Su concentración fue $n_o = 0.3$ N.

Las series B ($n_o = 0.70$ N) y D ($n_o = 0.50$ N) se precipitaron con corriente de nitrógeno y ambas experiencias se realizaron con $\tau > 0$, es decir con una solución saturada y en presencia de sal precipitada. Hay que recordar aquí que, la concentración de saturación del p-toluensulfonato es 0.325 N a 25°C . Las temperaturas y los tiempos de envejecimiento figuran, con el resto de las condiciones en la tabla V-1.

Se hizo, además, una experiencia a reflujo ($\tau = 0$, $\alpha = 0.6$) pasando corriente de nitrógeno a través de la mezcla de p-toluensulfonato de cobalto y NaOH, que se mantuvo a 100°C durante seis horas. En este caso, se obtuvo, directamente, el hidróxido de cobalto (II) como única fase precipitada. Por este motivo no se llevó a cabo la precipitación de una serie completa en estas condiciones y el resto de las experiencias se llevaron a cabo a bajas temperaturas.

Se realizaron experimentos con distintos agentes hidrolizantes: KOH, Na_2CO_3 y NH_4OH . En cada caso se precipitó un solo punto con $\alpha = 0.5$ y se partió de una disolución de p-toluensulfonato de cobalto (II) de concentración n_i tal, que $n_o = 0.3$ N.

Con KOH se obtuvo el mismo resultado que con NaOH, esto quiere decir que el p-toluensulfonato de cobalto (II) se comporta de igual forma frente a los hidróxidos alcalinos, dando lugar en todos los casos al mismo hidroxip-toluensulfonato de cobalto.

Con Na_2CO_3 precipitó, como única fase, el carbonato de cobalto, que fue identificado mediante difracción de Rayos X, análisis químico y espectroscopia IR.

La experiencia realizada por hidrólisis amoniacal dió lugar a la formación del mismo compuesto que con los hidróxidos alcalinos, aunque se rebajó sensiblemente el α de

precipitación y, como consecuencia, el rendimiento, por lo cual no se llevaron a cabo más experimentos en estas condiciones.

Finalmente -serie H- se realizó un ataque con ácido p-toluensulfónico sobre Co(OH)_2 -obtenido como se indica en II.1-b (74)-. Únicamente conseguimos redissolver el hidróxido inicial, total o parcialmente dependiendo del valor α' empleado, sin llegar a aparecer en ningún caso el precipitado verde del hidroxip-toluensulfonato de cobalto 4/1. El valor de n_0 empleado (Tabla V-1) fue en este caso 0.4 N ($\tau > 0$) por lo cual en valores de α' ($\alpha' = 1 - \alpha$) suficientemente altos, precipitó el p-toluensulfonato de cobalto (II) hexahidratado en forma de grandes cristales rojizos.

El proceso siguiente a la precipitación y al envejecimiento-durante el cual se alcanza el equilibrio precipitado-aguas madres- fue la centrifugación. Se midieron los pH de las aguas madres, las cuales se guardaron para su posterior análisis y, los sólidos -lavados con agua destilada y etanol-se secaron a vacío sobre cloruro cálcico hasta pesada constante para proceder, a continuación, a su identificación y caracterización.

V. 1- b.- DIFRACCION DE RAYOS X.

Se hicieron difractogramas de todas las muestras obtenidas en V.1-a, en las condiciones indicadas en III.2-a. A continuación se detallan los resultados obtenidos para las seis series de experiencias que se llevaron a cabo. Los resultados de los experimentos puntuales han quedado expuestos en el apartado anterior.

I.- RESULTADOS.

.- Serie A. $n_0 = 0.3$ N (concentración inicial de sal neutra). Temperatura ambiente. (Tabla V-1).

En este caso, todos los diagramas de las diferentes muestras fueron iguales entre sí excepto el correspondiente a $\alpha = 0.8$ que resultó ser menos cristalino debido a la presencia de hidróxido de cobalto (ASTM 3-0913) impurificando la hidroxisal. En todos los demás aparecieron, únicamente, las líneas de difracción de la hidroxisal 4/1.

.- Serie B. $n_0 = 0.7$ N ($\tau > 0$). Temperatura ambiente. (Tabla V-1).

Los valores de α bajos ($\alpha = 0.25$; $\alpha = 0.50$; $\alpha = 0.60$) conducen a un precipitado que es mezcla de la sal de partida y de la hidroxisal obtenida en los casos anteriores. El p-toluensulfonato de cobalto (II) hexahidratado se eliminó del precipitado mediante lavados sucesivos con etanol, que disuelve la sal neutra sin hacer progresar la hidrólisis.

Cuando $\alpha = 0.7$ y $\alpha = 0.8$, el sólido se identifica como hidroxip-toluensulfonato de cobalto 4/1, y en el último punto de la serie $-\alpha = 0.9-$ aparece de nuevo una mezcla de la hidroxisal y el hidróxido.

La experiencia con $\tau > 0$ retarda la transformación de la hidroxisal en el hidróxido, debido a que la elevada concentración de iones p-toluensulfonato y cobalto (II) evita que se cumpla el producto de solubilidad del hidróxido, y como consecuencia éste no llega a formarse hasta que no se sobrepasa el valor límite de α .

.- Serie C. $n_0 = 0.3$ N. Envejecimiento a 10°C . (Tabla V-1).

Únicamente precipitó la hidroxisal pura en $\alpha = 0.25$ y $\alpha =$

0.40. En el resto de los puntos, se obtuvo mezcla de hidroxisal y de hidróxido, observándose que a medida que aumenta α , lo hace también la cantidad de hidróxido en el precipitado, mientras que, la cantidad de hidroxisal disminuye progresivamente.

.- Serie D. $n_0 = 0.5$ ($\tau > 0$). Envejecimiento a 10°C . (Tabla V-1).

Las muestras $\alpha = 0.35$ y $\alpha = 0.50$ presentaron líneas de difracción de la sal neutra -que se eliminó como en el caso de la serie B- simultáneamente con las de la hidroxisal. En el valor de $\alpha = 0.65$ finaliza la redisolución de la sal neutra y, tanto en este punto como en $\alpha = 0.80$, se obtienen la hidroxisal como fase pura. En el punto $\alpha = 0.85$, y valores de α superiores se identifican dos fases: la hidroxisal y Co(OH)_2 .

.- Serie E. $n_0 = 0.3$ N. Temperatura ambiente. (Tabla V-1).

La hidroxisal aparece para valores del grado de hidrólisis comprendidos entre 0.3 y 0.8, aunque en $\alpha = 0.8$ empieza a coprecipitar el hidróxido, que queda como fase única en $\alpha = 1$. Esto corrobora los resultados descritos anteriormente.

.- Serie F. $n_0' = 0.4$ (Equivalentes de hidróxido/l de suspensión) $\tau > 0$.

En esta serie inversa -en la que se ataca la suspensión de hidróxido de cobalto (II) con ácido p-toluensulfónico- no se consigue hidroxisal en ningún punto, sino que el hidróxido inicial permanece inalterado.

El ataque del ácido p-toluensulfónico, en estas condiciones, no logra la transformación del hidróxido en hidroxisal. En los valores más altos de α' ($\alpha' = 1 - \alpha$) se encuentra una mezcla de hidróxido y p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado, como era de esperar ya que $\tau > 0$.

TABLA V-2.- ESPACIADOS, INTENSIDADES Y ASIGNACION DE INDICES
DEL HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE COBALTO 4/1.

<u>d-obs. (Å)</u>	<u>d-cal. (Å)</u>	<u>I/I_o</u>	<u>h k l</u>
17.280	17.285	100	1 0 0
8.640	8.642	35	2 0 0
5.760	5.761	15	3 0 0
4.980	4.973	5	1 2 1
4.320	4.321	30	4 0 0
3.670	3.666	4	2 4 0
3.460	3.457	5	5 0 0
2.880	2.880	5	6 0 0
2.720	2.721	10	2 3 2
2.690	R	10	0 6 0
2.650	2.650	5	6 0 1
2.590	2.591	7	4 5 0
2.530	2.530	5	4 2 2
2.460	2.462	7	7 0 0
2.380	2.379	5	6 3 1

Tolerancia en 2θ = 0.04

$$\begin{aligned}
 a &= 17.285(3) \text{ Å} \\
 b &= 16.194(8) \text{ Å} \\
 c &= 6.767(1) \text{ Å} \\
 V &= 1894.37(1) \text{ Å}^3 \\
 \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \\
 z &= 3
 \end{aligned}$$

II.- ASIGNACION DE INDICES.

Las líneas de difracción características de la hidroxisal pura, así como sus intensidades, figuran en la tabla V-2.

La asignación de índices se realizó a partir de diagramas de polvo con silicio como patrón interno, y los parámetros reticulares se refinaron posteriormente con los programas de cálculo citados en III.2-a, (80), (81).

El compuesto presenta simetría ortorrómbica. El número de pesos fórmula por celda unidad -que se recoge asimismo en la tabla V-2- se calculó a partir del valor medio de la densidad, encontrado empleando el método picnométrico (79) en baño termostatzado a 20°C y, utilizando n-butanol como líquido dispersante. El valor medio obtenido es:

$$d = 2.25 \text{ g/cc}$$

V. 1- c.- ANALISIS QUIMICO.

I.- SOLIDOS.

Los análisis de las muestras sólidas fueron llevados a cabo como se indica en III. 1.

Para el análisis de cobalto (II), las muestras se disolvieron en H_2SO_4 2:3 y se llevaron a sequedad hasta humos blancos de SO_3 , diluyéndose a continuación con agua destilada para efectuar el análisis correspondiente.

El carbono y el hidrógeno se analizaron por análisis elemental.

Los equivalentes de OH^- se obtienen por diferencia entre los equivalentes de anión y los de catión; la proporción $\text{OH}^-/\text{Anión}$, da la relación hidróxido/sal neutra, que en nuestro caso fue 4/1 para las muestras puras.

TABLA V-3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ANALISIS DE SOLIDOS. Co5(P-TS)2(OH)8

MUESTRA	%P-TS	%Co ²⁺	P	q	x	nH ₂ O
A-1	35.58	27.57	2.22	5.00	7.78	6.00
A-2	36.87	31.92	1.99	5.00	8.01	4.00
A-3	37.53	32.52	1.98	5.00	8.00	3.50
A-4	39.19	30.40	2.22	5.00	7.78	4.50
A-5	39.05	31.52	2.12	4.99	7.88	4.00
A-6	41.53	32.39	2.20	4.99	7.80	3.00
A-7	38.67	30.55	2.16	5.00	7.84	4.50
B-1	45.99	31.60	2.50	5.00	7.50	3.00
B-2	38.75	31.31	2.12	5.00	7.88	4.00
B-3	42.81	29.29	2.52	4.99	7.58	4.00
B-4	35.47	30.02	2.02	5.00	7.98	4.00
B-5	38.21	28.21	2.16	4.99	7.84	5.00
C-1	36.92	30.54	2.04	4.99	7.92	5.00
C-2	38.00	31.99	2.05	5.00	7.96	4.00
D-2	30.46	31.90	1.68	5.00	8.32	4.00
D-3	36.39	34.10	1.84	5.00	8.12	4.00
E-1	40.06	31.30	2.20	4.99	7.81	3.80
E-2	35.46	30.31	2.00	4.97	7.98	5.00
E-3	37.33	34.67	1.86	5.01	8.16	3.00
E-4	36.34	36.09	1.86	5.00	8.14	3.50
E-5	30.78	33.61	1.46	4.99	8.52	3.40
K	38.74	33.61	1.98	5.00	8.02	3.00
N	36.09	35.21	1.84	5.00	8.16	3.00
TEORICO	41.39	35.62	2.00	5.00	8.00	3.00

En la tabla V-3 se recogen los resultados de los análisis obtenidos en las muestras en las que, mediante difracción de Rayos X, habíamos comprobado que la única fase cristalina presente era la hidroxisal.

El porcentaje de agua se determina por diferencia a 100. Como se ve en la tabla V-3, el contenido de agua varía de unas muestras a otras, debido a que este tipo de compuestos es muy susceptible a los cambios en la forma de secado y a la duración del mismo, como ocurre también en los hidroxisulfatos de cobalto (96).

Asimismo, como puede observarse en la tabla, existe concordancia entre los resultados obtenidos y los esperados para una hidroxisal 4/1.

II.- AGUAS MADRES.

Vamos a estudiar, aquí, la variación de las concentraciones de hidroxilos, cobalto (II) y p-toluensulfonato en las aguas madres.

Los análisis se llevaron a cabo según se indicó en el capítulo III. La medida de los pH se realizó mientras las aguas madres estaban aún en equilibrio con los sólidos, es decir, antes de la centrifugación. Las otras dos especies se analizaron antes de dar lugar a procesos de evaporación, a continuación de centrifugar.

Como se observa en la figura V-2 las curvas estáticas de pH- llamaremos así a la curvas obtenidas con los valores de los pH cuando se alcanza el equilibrio- tienen la misma forma que la curva dinámica (Figura V-1) si bien los valores de pH en el equilibrio son ligeramente inferiores.

En la serie C, en la cual los precipitados evolucionaron rápidamente a hidróxido, la inflexión de la curva tiene lugar

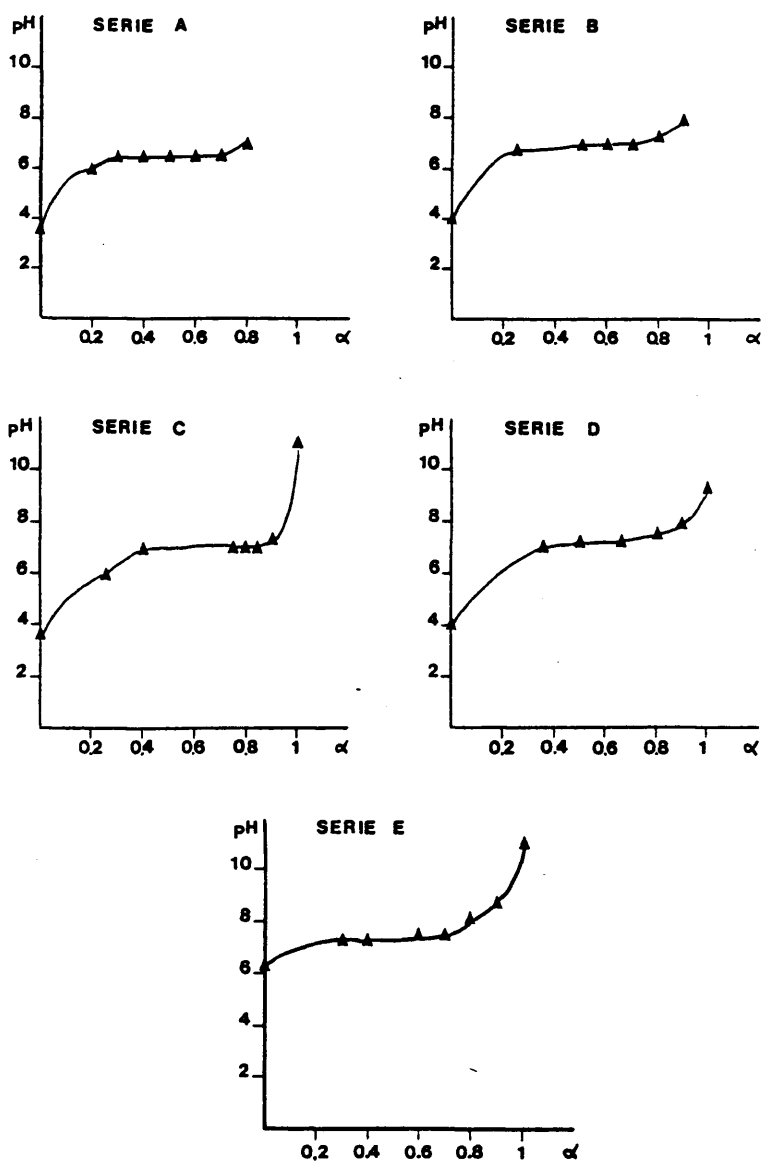


Figura V-2.- Valores del pH de equilibrio en las experiencias de cobalto.

para valores de α próximos a 1. Como ya se ha dicho, una inflexión supone un cambio en la naturaleza del precipitado. El hecho de que la inflexión se retrase hasta $\alpha = 1$ significa que la única especie que se forma es el hidróxido. Después, el pH varía bruscamente cuando empieza a haber exceso de álcali.

En esta serie, a partir de $\alpha = 0.4$, el precipitado obtenido es una mezcla de hidroxisal e hidróxido, y los valores de pH son mayores que en los casos en los que precipita la hidroxisal pura.

Hay que hacer notar aquí que, el pH aumenta al disminuir la temperatura y que en las experiencias que se realizaron con envejecimiento a 10°C -series C y D- fue necesario tomar, para la constante de disociación del agua, el valor $pK_w = 14.534$ en los cálculos que se hicieron con posterioridad.

Los resultados de los análisis de Cobalto (II) y p-toluensulfonato de las series con $\tau = 0$, así como los valores esperados para las concentraciones de anión y catión, suponiendo la estequiometría $Co_2(p-TS)_2(OH)_2$, se dan en la tabla V-4. En ella se observa la concordancia entre los datos experimentales y los valores calculados, utilizando las expresiones expuestas en II.2-a y, que particularizadas al caso de una hidroxisal 4/1 quedan:

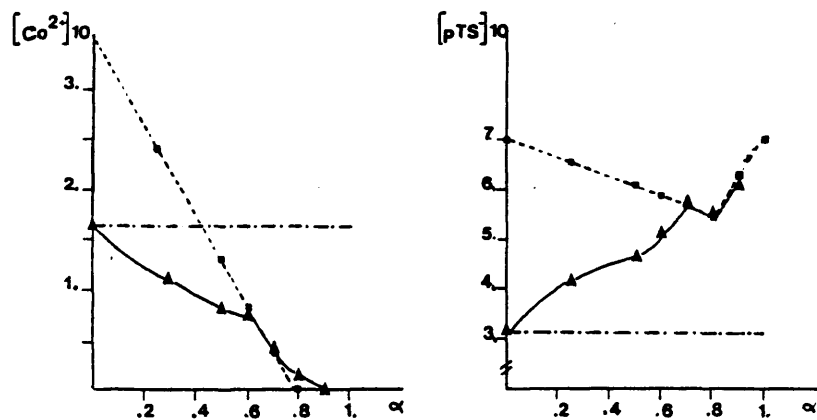
$$\begin{aligned} [Co^{2+}] &= n_0/2 [1 - 2(p/r)\alpha] = n_0/2 [1 - (10/8)\alpha] \\ [p-TS^-] &= n_0 [1 - (q/r)\alpha] = n_0 [1 - (2/8)\alpha] \\ [p-TS^-] &= [p-TS^-]_{\alpha=1} + n_0(\alpha - \alpha_1) \end{aligned}$$

La última expresión se utiliza a partir del valor límite de α , que para una hidroxisal 4/1 es 0.8.

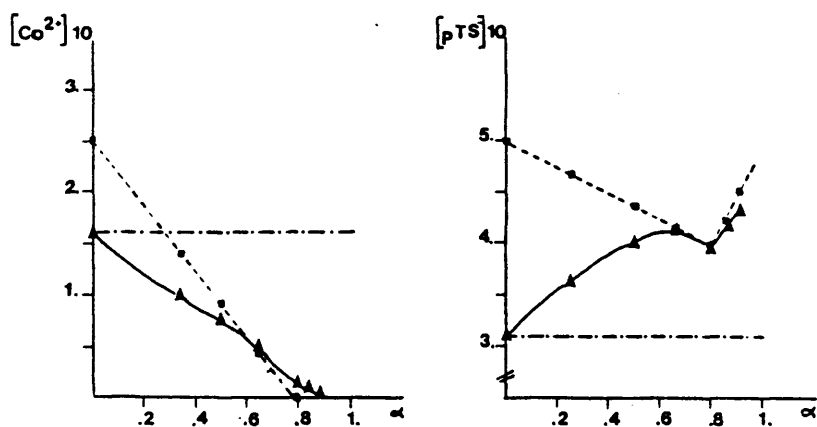
En las series A y E, los resultados analíticos obtenidos son muy similares a los calculados.

En la serie A -en la que el último punto precipitado es $\alpha = 0.8$ - la concentración de catión disminuye hasta alcanzar un

SERIE B



SERIE D



■ Concentración calculada (si $r=0$)
 ▲ Concentración experimental
 --- Concentración de saturación

Figura V-3-Variación de las concentraciones catiónica y aniónica en las experiencias realizadas con sal precipitada.

TABLA V-4.- RESULTADOS ANALITICOS Y CALCULADOS PARA LAS AGUAS MADRES DE LAS SERIES PRECIPITADAS CON $\tau = 0$.

MUESTRA	[Co ²⁺] g/l		[p-TS] g/l	
	exp.	calc.	exper.	calc.
A-1	6.315	6.629	47.077	48.789
A-2	5.451	5.524	45.993	47.500
A-3	4.504	4.420	45.650	46.220
A-4	3.293	3.310	44.790	44.930
A-5	2.337	2.209	43.082	43.650
A-6	1.418	1.104	42.226	42.370
A-7	0.421	41.370	41.085
C-1	6.010	6.070	45.433	48.147
C-2	4.510	4.420	45.290	46.220
C-3	1.910	0.550	45.560	41.727
C-4	1.380	46.750	41.085
C-5	0.980	46.160	43.653
C-6	0.471	46.330	46.221
C-7	49.250	51.357
E-1	5.205	5.524	44.930	47.500
E-2	4.085	4.419	44.360	46.220
E-3	2.060	2.209	42.220	43.650
E-4	1.096	1.104	41.940	42.370
E-5	0.697	40.360	41.080
E-6	0.392	46.070	46.220
E-7	46.790	51.560

valor próximo a cero para $\alpha = 0.8$. La concentración de anión también disminuye linealmente, lo cual indica que, en estas condiciones, no se libera anión del precipitado, por lo que podemos considerar que el último punto no sobrepasa el α límite.

En la serie E, $[\text{Co}^{2+}]$ disminuye linealmente y, de acuerdo con lo esperado, la concentración de anión primero disminuye, y luego, al liberarse anión por efecto de la adición de álcali, $[\text{p-TS}^-]$ aumenta. La intersección de las dos rectas obtenidas experimentalmente está entre los puntos $\alpha = 0.70$ y $\alpha = 0.80$. En estas condiciones de precipitación, α_1 se rebaja ligeramente, sin embargo, la hidroxisal obtenida es la misma que en el caso anterior.

En la serie C, en la que la hidrólisis progresó más rápidamente que en los otros dos casos, el anión se libera más rápidamente del precipitado para dar lugar a la formación de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y en las aguas madres, el mínimo de la concentración de p-toluensulfonato se desplaza hasta un valor de $\alpha = 0.4$.

En la figura V-3 están representados los valores de las concentraciones de anión y catión de las series B y D -ambas con $\tau > 0$ -. Para valores bajos del grado de hidrólisis, los resultados experimentales no se ajustan a las ecuaciones de del apartado II.2-a, sino que la variación de las especies se ajusta a lo descrito en el apartado II.2-b, para las experiencias con sal neutra precipitada.

La concentración de $\text{Co}(\text{II})$ va disminuyendo, y permanece siempre por debajo de la de saturación -figura V-3a y V-3c- mientras que, por el contrario, la concentración de p-toluensulfonato aumenta con α y, su valor es siempre superior a la concentración de saturación -figura V-3b y V-3d- de forma que se mantiene en todo momento el producto de solubilidad del p-toluensulfonato de cobalto precipitado en el seno de la disolución. Cuando α es bajo se puede calcular el producto de solubilidad de la sal neutra inicial.

$S_o = 1.99 \times 10^{-3}$ a 25°C, serie B.

$S_o = 1.50 \times 10^{-3}$ a 10°C, serie D.

Ambos valores son comparables con el obtenido para la sal neutra pura a 20°C:

$$S_o = 1.89 \times 10^{-3}$$

En los dos casos -serie B y serie D- cuando α sobrepasa el valor de 0.6, y hasta α_1 , los valores experimentales, tanto de $[Co^{2+}]$ como de $[p-TS^-]$ se ajustan a los previstos para $\tau = 0$. Este hecho puede interpretarse como indicio de que, en esa zona, ha finalizado la redisolución de la sal neutra, y todo el exceso de p-toluensulfonato de cobalto (II) se ha hidrolizado.

Considerando los resultados de los análisis, las correcciones del pH, debido a la variación de la temperatura, y los factores de actividad que nos da la aproximación de Davies (97), obtuvimos los valores del producto de solubilidad en los distintos puntos de cada una de las series (Tabla V-5).

Los valores del producto de solubilidad medio, calculado para cada serie según la expresión:

$$S = [Co^{2+}] \cdot [p-TS^-]^{2/3} \cdot [OH^-]^{2/3} \cdot f_{Co^{2+}} \cdot [f_{p-TS^-}]^{2/3}$$

son los que se indican a continuación:

SERIE	VALOR MEDIO DE S	TEMPERATURA
A	3.63×10^{-14}	25°C
B	9.15×10^{-14}	25°C
C	2.85×10^{-14}	10°C
D	4.50×10^{-14}	10°C
E	2.04×10^{-14}	25°C

Se observa, en estos valores, que las series A, C y E ($\tau = 0$) muestran gran concordancia entre ellas, mientras que las de los valores correspondientes a las experiencias más

TABLA V-5.- PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DEL $\text{Co}_5(\text{P-TS})_2(\text{OH})_8$, CALCULADO PARA CADA EXPERIENCIA.

MUESTRA	$[\text{Co}^{2+}]$	$[\text{P-TS}]$	$[\text{OH}^-]$	I	$-\log f_{\text{A}^-}$	$-\log f_{\text{Co}^{2+}}$	S
A-1	0.1071	0.2750	10 ⁻⁸	0.3817	0.1555	0.6221	2.08 x 10 ⁻¹⁵
A-2	0.0925	0.2686	6.9 x 10 ⁻⁸	0.3646	0.1545	0.6180	3.99 x 10 ⁻¹⁴
A-3	0.0764	0.2666	7.6 x 10 ⁻⁸	0.3461	0.1533	0.6132	3.86 x 10 ⁻¹⁴
A-4	0.0558	0.2616	10 ⁻⁷	0.3174	0.1511	0.6044	4.45 x 10 ⁻¹⁴
A-5	0.0396	0.2516	1.2 x 10 ⁻⁷	0.2950	0.1491	0.5965	4.26 x 10 ⁻¹⁴
A-6	0.0240	0.2466	1.5 x 10 ⁻⁷	0.2763	0.1472	0.5889	3.80 x 10 ⁻¹⁴
A-7	0.0083	0.2516	1.6 x 10 ⁻⁷	0.2674	0.1457	0.5828	1.43 x 10 ⁻¹⁴
B-1	0.1110	0.4127	9.1 x 10 ⁻⁸	0.5158	0.1602	0.6410	8.36 x 10 ⁻¹⁴
B-2	0.0819	0.4660	1.3 x 10 ⁻⁷	0.5718	0.1609	0.6438	1.07 x 10 ⁻¹³
B-3	0.0728	0.5168	1.4 x 10 ⁻⁷	0.6140	0.1611	0.6444	1.15 x 10 ⁻¹³
B-4	0.0490	0.5560	1.5 x 10 ⁻⁷	0.6210	0.1620	0.6480	9.15 x 10 ⁻¹⁴
B-5	0.0221	0.5509	2.5 x 10 ⁻⁷	0.5996	0.1611	0.6444	9.37 x 10 ⁻¹⁴
B-6	0.0083	0.5720	3.4 x 10 ⁻⁷	0.6176	0.1611	0.6444	5.98 x 10 ⁻¹⁴
C-1	0.1019	0.2653	9.7 x 10 ⁻⁹	0.3739	0.1550	0.6203	1.34 x 10 ⁻¹⁴
C-2	0.0765	0.2643	6.1 x 10 ⁻⁸	0.3451	0.1532	0.6129	1.95 x 10 ⁻¹³
C-3	0.0324	0.2706	1.2 x 10 ⁻⁷	0.3126	0.1507	0.6028	2.49 x 10 ⁻¹³
C-4	0.0234	0.2730	1.3 x 10 ⁻⁷	0.3033	0.1499	0.5995	2.18 x 10 ⁻¹³
C-5	0.0166	0.2661	1.3 x 10 ⁻⁷	0.2937	0.1490	0.5960	3.96 x 10 ⁻¹⁴
C-6	0.0080	0.2696	1.9 x 10 ⁻⁷	0.2858	0.1482	0.5928	1.89 x 10 ⁻¹³

TABLA V-5.- CONTINUACION.

UESTRA	[Co ²⁺]	[p-TS ⁻]	[OH ⁻]	I	-log fA ⁻	-log fCo ²⁺	S
D-1	0.1012	0.3649	6.1 x 10 ⁻⁸	0.4723	0.1592	0.6370	2.76 x 10 ⁻¹³
D-2	0.0860	0.4001	8.4 x 10 ⁻⁸	0.4970	0.1598	0.6395	4.05 x 10 ⁻¹³
D-3	0.0569	0.4152	9.7 x 10 ⁻⁸	0.4839	0.1595	0.6382	3.40 x 10 ⁻¹³
D-4	0.0521	0.4362	1.1 x 10 ⁻⁷	0.5223	0.1603	0.6414	4.23 x 10 ⁻¹³
D-5	0.0150	0.4182	1.9 x 10 ⁻⁷	0.4516	0.1585	0.6344	2.95 x 10 ⁻¹³
D-6	0.0078	0.4256	2.5 x 10 ⁻⁷	0.4533	0.1587	0.6347	2.23 x 10 ⁻¹³
E-1	0.0880	0.2625	2.1 x 10 ⁻⁷	0.3522	0.1537	0.6148	2.23 x 10 ⁻¹³
E-2	0.0690	0.2590	3.5 x 10 ⁻⁷	0.3275	0.1519	0.6076	2.05 x 10 ⁻¹³
E-3	0.0350	0.2496	3.4 x 10 ⁻⁷	0.2848	0.1481	0.5924	2.06 x 10 ⁻¹³
E-4	0.0186	0.2450	4.8 x 10 ⁻⁷	0.2647	0.1459	0.5837	1.86 x 10 ⁻¹³
E-5	0.0118	0.2590	5.7 x 10 ⁻⁷	0.2731	0.1468	0.5872	1.61 x 10 ⁻¹³
E-6	0.0066	0.2690	10 ⁻⁶	0.2827	0.1479	0.5916	2.35 x 10 ⁻¹³

$$S = [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{p-TS}^{-}]^{2/5} \cdot [\text{OH}^{-}]^{8/5} \cdot f_{\text{Co}^{2+}} \cdot \{f_{\text{p-TS}}\}^{2/5}$$

Aproximación de Davies: $\log f_i = -Az_i^2 \{ (I^{1/2} / (I^{1/2} + 1)) - 0.21 \}$, siendo $A = 0.509$

concentradas, B y D, ($\tau > 0$) se desvían. Esto puede ser debido a que el valor de la fuerza iónica está en el límite admitido por la aproximación de Davies. Se ve también, que el producto de solubilidad obtenido en la serie B, que se precipitó con $n_0 = 0.7$ N y envejeció a 25°C , es ligeramente superior al de la serie D cuya concentración fue $n_0 = 0.5$ N y envejeció a 10°C .

A partir de los datos de los productos de solubilidad, se pudo calcular la variación de energía libre de la reacción de precipitación.

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \ln K = RT \ln S \\ T &= 298 \text{ K} \\ S &= 2.835 \times 10^{-14} \\ R &= 8.30 \times 10^{-3} \text{ KJ/K.mol}\end{aligned}$$

Para calcular S se hizo la media entre los resultados obtenidos para las series A y E por dos motivos:

1.- La temperatura de envejecimiento fue 25°C y por ello no fue necesario hacer correcciones en la constante de disociación del agua.

2.- En estas series, los factores de actividad que se introducen mediante la aproximación de Davies se ajustan más a los valores reales que en los casos en los que $\tau > 0$ ya que, en estos últimos la fuerza iónica es mayor que cuando $\tau = 0$ y queda en el límite de los márgenes aceptados.

En estas condiciones, el valor calculado de ΔG° fue:

$$\Delta G^\circ = -77.15 \text{ KJ/mol}$$

V. 1- d.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

En los espectros infrarrojos de las distintas muestras obtenidas, las bandas registradas son idénticas a las del espectro de vibración correspondiente al p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado, con excepción de las bandas del agua- cuya intensidad varía de una muestra a otra- y la banda de

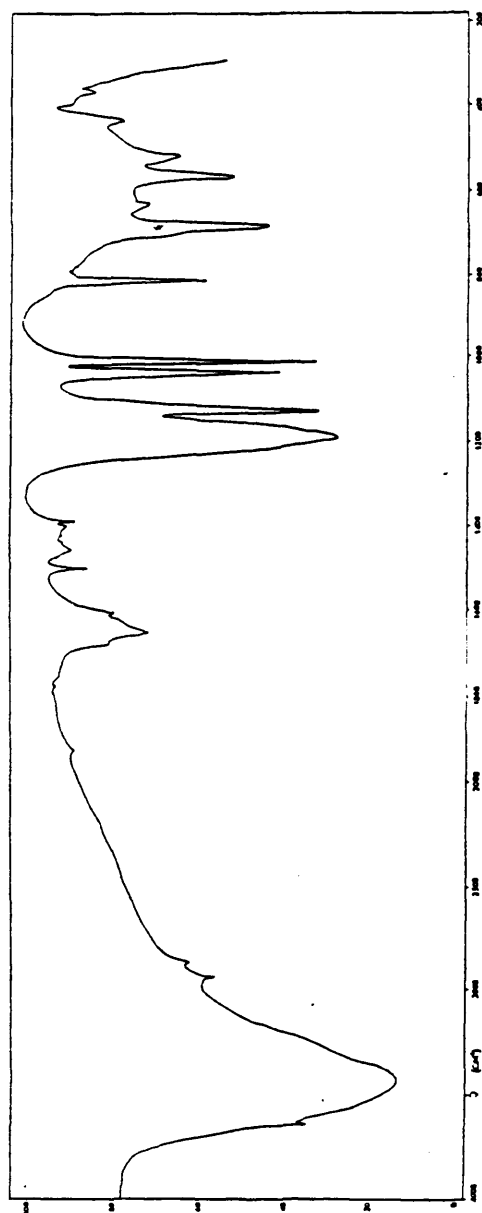


Figura V-4.- Espectro infrarrojo del hidroxip-toluenesulfonato de cobalto 4/1.

TABLA V-6.- ESPECTRO IR DEL HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE COBALTO, COMPARADO CON EL DE LA SAL NEUTRA DE PARTIDA.

$\nu(\text{cm}^{-1})$ Co-(PTS) ₂ (OH) ₂	$\nu(\text{cm}^{-1})$ Co(PTS) ₂ ·6H ₂ O	ASIGNACION
	292(d)	Deformaciones internas del anillo
	331(d)	
	372(d)	
400(d)		Def. sim. SO ₃
435(d)		
518(d)	543(d)	
573(m)	571(m)	Def. asim. SO ₃
694(m)	697(m)	Tensión S-C
710(d)	711(d)	Deformaciones internas del grupo p(-C ₆ H ₄ -CH ₃)
815(d)	816(d)	
	950(dd)	
1015(m)	1015(m)	Tensión sim. SO ₃
1042(f)	1042(f)	
	1113(d)	
1131(f)	1130(f)	Tensión asim. SO ₃
1194(f)	1192(f)	Def. CH ₃
1386(m)	1388(m)	Dobles enlaces conjugados del sistema aromático.
1398(d)	1399(d)	
	1453(d)	
1497(m)	1498(m)	Deformación del grupo HOH Sustitución "para" sobre el anillo.
	1560(d)	
1600(d)	1602(d)	
1644(f)	1648(f)	Armónicos
	1671(f)	
	1807(d)	
	1919(d)	Tensión sim (CH) _{asim.}
2840(d)	2385(d)	
2926(d)	2860(d)	
	2920(d)	Tensión asim (CH) _{asim.}
	2985(d)	Vibraciones de tensión de los grupos CH no saturados.
	3040(d)	
	3060(d)	
	3273(h)	Tensión de los grupos OH asociados del H ₂ O.
3460(f)	3418(f)	
3640(h)		Tensión OH no asociados

vibración de tensión de los grupos OH^- no asociados que aparece a 3640 cm^{-1} . Esta vibración es característica de las hidroxisales y en este caso se presenta como un hombro de la banda de tensión de los OH^- asociados del agua.

Por otra parte, la banda de 1193 cm^{-1} correspondiente a la tensión simétrica del SO_3 , aunque no llega a desdoblarse, presenta dos hombros, lo cual indica que la simetría del grupo SO_3 -que es C_{3v} en el caso de la sal- se rebaja y queda distorsionado dentro de la red de la hidroxisal.

En la figura V-4 aparece el espectro de la hidroxisal, y en la tabla V-6 figuran las frecuencias de vibración encontradas comparadas con las del p-toluensulfonato de cobalto (II) hexahidratado, y la asignación correspondiente (23), (89), (90).

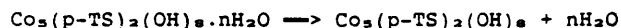
V. 1- e.- COMPORTAMIENTO TERMICO.

El análisis térmico gravimétrico se llevó a cabo únicamente en corriente de nitrógeno en una termobalanza que registra simultáneamente el TG y el ATD. Se realizó en las condiciones indicadas en el apartado III.6.

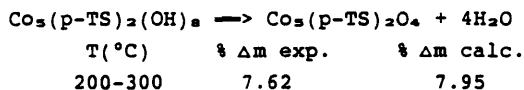
Se hicieron tratamientos hasta 1000°C , así como descomposiciones parciales para poder caracterizar los residuos de las transformaciones ocurridas en la muestra mediante difracción de Rayos X.

En la figura V-5 se muestra una de las experiencias.

Las moléculas de agua, retenidas en las muestras, que según se vió en V.1-c es un número variable, se pierden hasta 150°C , donde encontramos la hidroxisal anhidra. La reacción que tiene lugar es:



Entre 200 y 300°C se descompone la hidroxisal anhidra -como se ve en la figura V-5-. Los cálculos realizados a partir de la variación de masa observada en el TG podrían conducir a establecer la siguiente reacción.



Según el esquema indicado, en el proceso se desprenderían los ocho grupos OH- en forma de cuatro moléculas de agua, quedando en consecuencia una oxisal.

La formación de este compuesto no se pudo comprobar, ya que el residuo obtenido a 320°C es amorfo a los Rayos X. Sin embargo, su espectro IR muestra que la banda debida a los grupos OH- no asociados desaparece completamente.

A partir de 430°C y hasta 600°C se produce la lenta descomposición del grupo orgánico, siendo el residuo a 650°C- identificado por difracción de Rayos X- una mezcla compuesta por CoSO_4 (ASTM 14-309), Co_2O_4 (ASTM 9-418), y carbono elemental (ASTM 26-1082). Teniendo en cuenta la variación de masa es posible proponer que el anión se desprende en dos pasos, con formación a 500°C de la sulfona correspondiente: $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$.

Podemos esquematizar el proceso de acuerdo con la siguiente reacción. Las proporciones de la mezcla obtenida no se determinaron.



Pérdida de masa experimental: 31.51%

Pérdida de masa calculada, suponiendo la reacción estequiométrica: 27.97%

El espectro IR del residuo obtenido a 600°C presenta las bandas características de los sulfatos, la banda, que en la

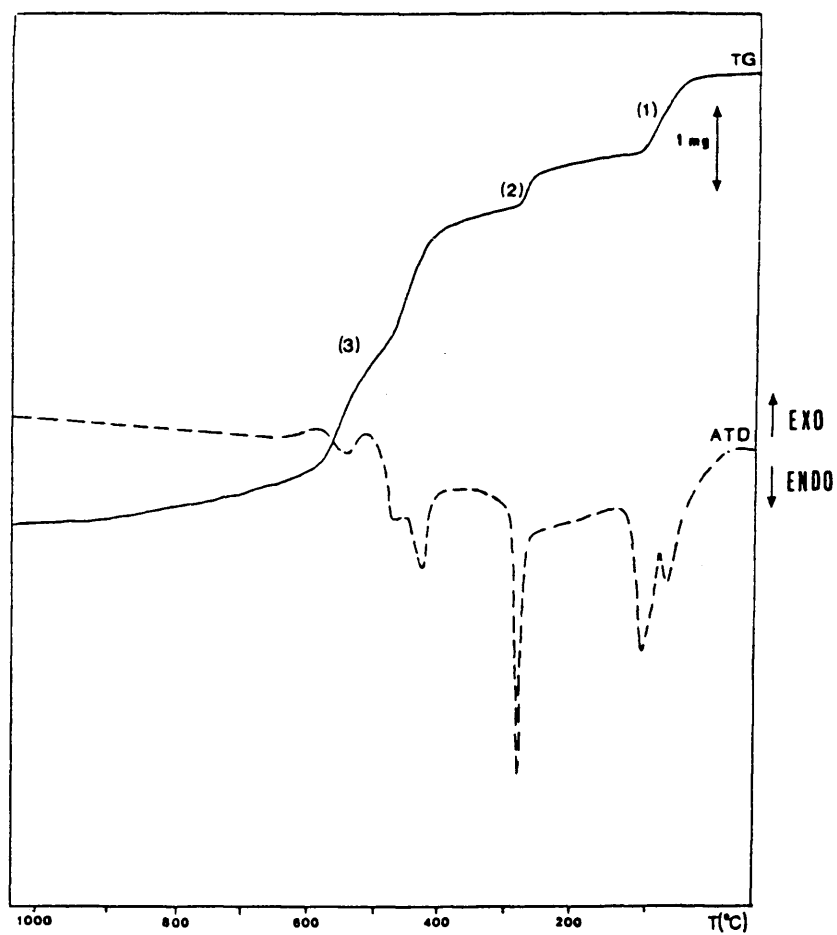


Figura V-5.- Descomposición térmica del hidroxip-toluensulfonato de Cobalto en corriente de nitrógeno (50 ml/minuto).

hidroxisal aparece a 1193 cm^{-1} se desplaza a frecuencia menores (1095 cm^{-1}).

La reacción que se produce a continuación es la de descomposición de los sulfatos, que tiene lugar por encima de 800°C . Mediante difracción de Rayos X se identificó una mezcla de Co metálico (ASTM 15-806) y carbono elemental (ASTM 26-1082).

El ATD hasta 600°C muestra cinco efectos endotérmicos cuando la experiencia se realiza en corriente de nitrógeno a 70, 110, 200, 280 y 450°C . Si la experiencia se lleva a cabo en atmósfera de aire, el efecto de 500°C es fuertemente exotérmico como corresponde a la combustión del radical orgánico y a la oxidación parcial del Co(II) a Co(III).

V. 1- f.- SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA.

Para realizar las medidas magnéticas se ha elegido una muestra con una cantidad de agua perfectamente definida, y equivalente a cuatro moléculas.

Los valores de susceptibilidad magnética molar obtenida para distintas temperaturas se muestran en la tabla V-7.

En la figura V-6a se ha representado la variación de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura y en la figura V-6b la inversa de X_m frente a T. A partir de la recta de V-6b, cuya ecuación es:

$$X_m^{-1} = \theta/C + T/C = 0.2063 + 0.0919T \quad (r = 0.9989)$$

se obtiene $C = 10.88\text{ e.m.u./mol K}$; el compuesto sigue la ley de Curie Weis, con un valor de la constante $\theta = 2.24\text{ K}$.

El valor de C corresponde a los cinco iones Co^{2+} presentes en el compuesto. Así, $M = [8C(\text{Co}^{2+})]^{1/2} = 4.17\text{ M.B.}$

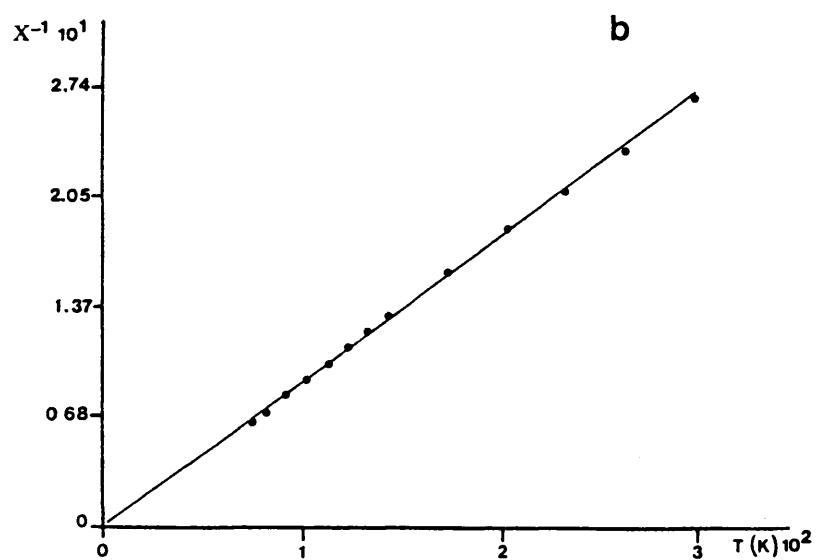
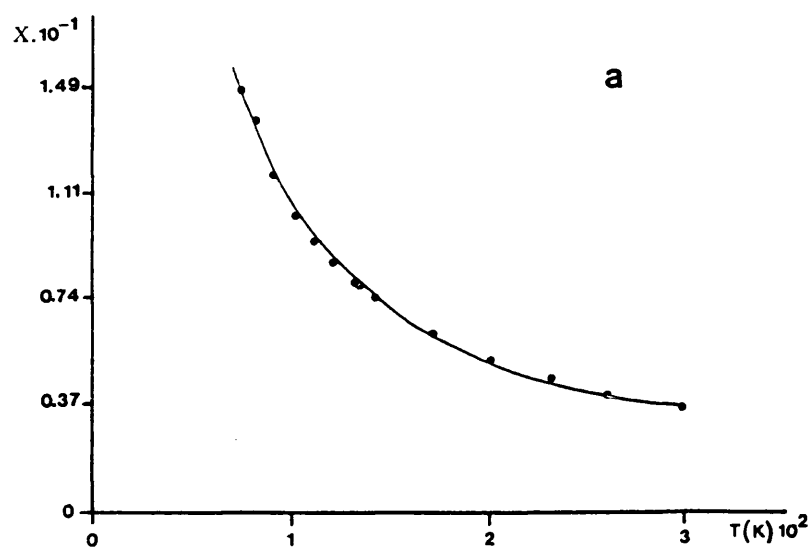


Figura V-6.- Variación de: a, x ; b, x^{-1} ; frente a T de $\text{Co}_5(\text{p-TS})_2(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

TABLA V-7.- VALORES DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA MOLAR DEL HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE COBALTO TETRAHIDRATADO.

T (K)	χ_M	χ_M^{-1}	$\chi_M \times T$
296.8	3.665×10^{-2}	27.27	10.88
259.5	4.190×10^{-2}	23.87	10.87
229.7	4.691×10^{-2}	21.32	10.78
199.5	5.288×10^{-2}	18.91	10.55
170.0	6.242×10^{-2}	16.02	10.61
140.1	7.550×10^{-2}	13.25	10.58
130.1	8.099×10^{-2}	12.35	10.54
120.1	8.758×10^{-2}	11.42	10.52
110.2	9.563×10^{-2}	10.46	10.54
100.4	9.563×10^{-2}	9.48	10.59
90.5	1.187×10^{-1}	8.42	10.75
80.5	1.374×10^{-1}	7.28	11.06
74.2	1.486×10^{-1}	6.72	11.03

χ_M está expresada en e.m.u./mol.

χ_M^{-1} está expresada en mol/e.m.u.

Este valor del momento magnético, es algo menor que los obtenidos para compuestos en los que el ión Co^{2+} está en un entorno octaédrico de campo débil (91), (98).

V. 2.- HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL.

Se ha aislado un hidroxip-toluensulfonato de níquel, de fórmula $\text{Ni}_2(\text{p-TS})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sometiendo soluciones de p-toluensulfonato de níquel hexahidratado -obtenido según se indica en II.1-a a la acción de diversos agentes hidrolizantes: Hidróxidos alcalinos, Na_2CO_3 , urea e hidróxido amónico.

Aunque en las hidrólisis realizadas con hidróxidos alcalinos se obtiene $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como fase mayoritaria, éste aparece mezclado con la hidroxisal. Las experiencias llevadas a cabo pusieron de manifiesto que, la hidroxisal pura sólo se obtiene cuando la sal se hidroliza con agentes hidrolizantes lentos.

El compuesto se presenta en forma de polvo verde microcristalino.

En la siguiente sección se describen las experiencias realizadas, y los resultados obtenidos para cada caso, así como la posterior caracterización que se hizo del compuesto.

V. 2- a.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

La curva de hidrólisis de la sal neutra se muestra en la figura V-7. Al principio, en el tramo AB, hay un incremento de pH. Luego encontramos un tramo BC en el que el pH se mantiene prácticamente constante, debido a que todos los OH^- añadidos se emplean en precipitar la hidroxisal (apartado II.2-a). Al final, en el punto D se produce un nuevo aumento de pH ocasionado por la transformación de la hidroxisal precipitada en el hidróxido correspondiente.

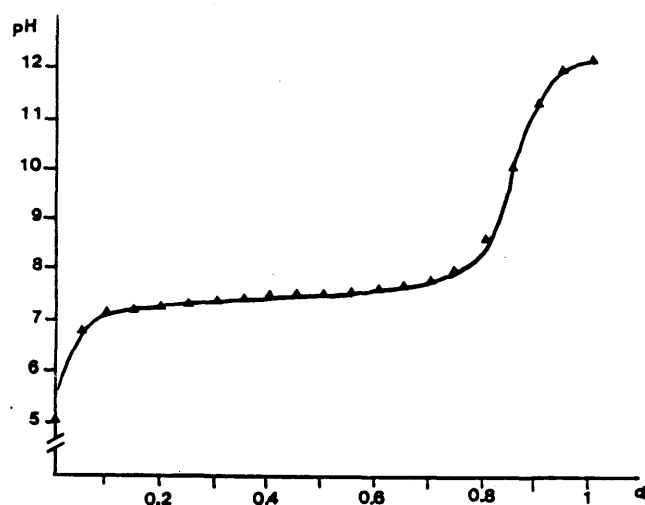


Figura V-7.- $\text{Ni}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Variación del pH frente a α .

De todo lo anterior se deduce:

*- Sólo se forma una hidroxisal.

*- Su estequiometría puede ser 4/1 ya que el punto D, en el que el pH experimenta un aumento pronunciado es cuando la cantidad de agente hidrolizante corresponde a un valor de α próximo a 0.80.

La hidrólisis de soluciones de sal neutra se llevó a cabo con los agentes hidrolizantes antes mencionados. Las concentraciones de las disoluciones de sal, agente hidrolizante, tanto por uno de precipitación, temperatura y tiempo de envejecimiento de las diversas experiencias realizadas aparecen recogidas en la tabla V-8. El volumen final en todas las experiencias fue de 200 cc.

Se prepararon varias series -A, B, C- utilizando distintas concentraciones de sal y variando los valores del grado de

hidrólisis y el tiempo de envejecimiento. En ellas la precipitación se llevó a cabo empleando NaOH como agente hidrolizante. La concentración se aumentó desde $n_o = 0.25$ N en la serie A, hasta $n_o = 0.5$ N en la serie C, y el envejecimiento tuvo lugar a temperatura ambiente.

En la serie D se partió de una solución saturada de sal en presencia de precipitado de la misma, con un valor de $n_o = 1$ N. Nos encontramos por tanto en las condiciones de $\tau > 0$, donde τ -apartado II.2-b- es el cociente entre los equivalentes de sal neutra sin solubilizar y los correspondientes a la saturación. La hidrólisis se llevó a cabo con NaOH.

Las experiencias denominadas Li [I] y K corresponden a dos puntos aislados con $n_o = 0.365$ N y $\alpha = 0.5$. La hidrólisis se realizó con LiOH y KOH respectivamente. En ambos casos, como figura en la tabla V-8, las muestras envejecieron a temperatura ambiente durante treinta días.

Con el fin de favorecer la obtención de la hidroxisal pura, se programaron dos tipos de experiencias (II. 2- c, y II. 2- e).

*- Exceso de anión.

Punto Li [II], empleando una mezcla de soluciones de p-toluensulfonato de níquel y p-toluensulfonato sódico, de manera que las concentraciones finales resultaron:

$$n_o \text{ (Cación)} = 0.385 \text{ N}$$

$$n_o \text{ (Anión)} = 0.5025 \text{ N}$$

El agente hidrolizante utilizado fue LiOH, para evitar la posible precipitación de p-toluensulfonato sódico, que podría producirse al utilizar NaOH, como consecuencia de la acumulación de iones Na^+ en la solución.

*- Agentes hidrolizantes lentos.

Por otra parte, se eligieron tres agentes hidrolizantes que tuvieran características diferentes a los hidróxidos alcalinos: Na_2CO_3 , urea e hidróxido amónico.

Con Na_2CO_3 se precipitó un único punto, como prueba inicial, en el que $n_o = 0.365$ N y $\alpha = 0.5$. El envejecimiento tuvo lugar a temperatura ambiente durante un mes, con agitación ocasional. El compuesto obtenido, identificado por difracción de Rayos X y análisis químico resultó ser carbonato de níquel.

La precipitación con urea es un caso típico de hidrólisis lenta, debido a que los OH^- se van generando en el medio a medida que la urea se va hidrolizando por la acción del calor. Se eligió la temperatura de 70°C por ser la óptima para la descomposición hidrolítica de la urea.

La n_o utilizada fue $n_o = 0.48$ N y el $\alpha = 0.5$. Se hicieron tres experiencias (U [I], U [II] y U [III]) con tiempos de envejecimiento de 5, 10, y 15 días respectivamente, la mezcla de reacción se mantuvo a 70°C durante ese tiempo.

Con hidróxido amónico se hizo una prueba de un único punto y las condiciones fueron $n_o = 0.2$ N y $\alpha = 0.8$ (N [III]). Otra N[II]- en la que $n_o = 0.75$ N ($\tau > 0$) y el valor del grado de hidrólisis elegido fue $\alpha = 0.5$ y, finalmente se realizó una serie completa en la que las condiciones de precipitación fueron $n_o = 0.407$ N y los valores de α estaban comprendidos entre 0.35 y 1.33. Estas condiciones son más manejables que emplear $\tau > 0$. El envejecimiento transcurrió a temperatura ambiente durante 20 días. El volumen final fue de 200 cc, y como en todas las experiencias anteriores se siguió el método del volumen fijo.

TABLA V-8.- PREPARACION DEL HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL. EXPERIENCIAS REALIZADAS.

MUESTRA	no (N)	GRADO DE HIDROLISIS	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	PRODUCTOS IDENTIFICADOS
A- 1	0.250	0.200	2 meses	HDO
A- 2	0.250	0.400	2 meses	HDO
A- 3	0.250	0.500	2 meses	HDO
A- 4	0.250	0.650	2 meses	HDO
A- 5	0.250	0.700	2 meses	HDO
A- 6	0.250	0.800	2 meses	HDO
A- 7	0.250	0.850	2 meses	HDO
B- 1	0.450	0.200	2 meses	HDO
B- 2	0.450	0.300	2 meses	HDO
B- 3	0.450	0.398	2 meses	HDO
B- 4	0.450	0.532	2 meses	HDO
B- 5	0.450	0.664	2 meses	HDO
B- 6	0.450	0.700	2 meses	HDO
B- 7	0.450	0.750	2 meses	HDO
B- 8	0.450	0.796	2 meses	HDO
B- 9	0.450	0.850	2 meses	HDO
B-10	0.450	0.930	2 meses	HDO
B-11	0.450	0.995	2 meses	HDO
B-12	0.450	1.330	2 meses	HDO

TABLA V-8.- CONTINUACION.

MUESTRA	no (N)	GRADO DE HIDROLISIS	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	PRODUCTOS IDENTIFICADOS
C- 1	0.500	0.300	25 días	HSAL + HDO
C- 2	0.500	0.400	25 días	HDO
C- 3	0.500	0.500	25 días	HDO
C- 4	0.500	0.600	25 días	HDO
C- 5	0.500	0.700	25 días	HDO
C- 6	0.500	0.750	25 días	HDO
C- 7	0.500	0.800	25 días	HDO
C- 8	0.500	0.850	25 días	HDO
C- 9	0.500	0.900	25 días	HDO
D- 1	1.000	0.200	30 días	HSAL + SAL
D- 2	1.000	0.250	30 días	HSAL + SAL
D- 3	1.000	0.300	30 días	HSAL + SAL
D- 4	1.000	0.400	30 días	HSAL + SAL
D- 5	1.000	0.500	30 días	HSAL + HDO
D- 6	1.000	0.650	30 días	HDO + HSAL
D- 7	1.000	0.750	30 días	HDO + HSAL
D- 8	1.000	0.800	30 días	HDO + HSAL
D- 9	1.000	0.900	30 días	HDO

TABLA V-8.- CONTINUACION.

B) EXPERIENCIAS EMPLEANDO OTROS AGENTES HIDROLIZANTES.					
MUESTRA	no (N)	AGENTE HIDROLIZANTE	GRADO DE HIDROLISIS	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	PRODUCTOS IDENTIFICADOS
Li [I]	0.365	LiOH	0.500	30 días	HDO
K	0.365	KOH	0.500	30 días	HDO
C-Na	0.365	Na ₂ CO ₃	0.500	30 días	NiCO ₃
Li [II]	0.385				
(noA)	0.502	LiOH	0.300	30 días	HSAL + HDO
U[I]	0.480	Urea	0.500	5 días	HSAL + NiCO ₃
U[II]	0.500	Urea	0.500	10 días	HSAL + NiCO ₃
U[III]	0.480	Urea	0.500	15 días	HSAL + NiCO ₃
N[I]-1	0.407	NH ₄ OH	0.350	20 días	HSAL
N[I]-2	0.407	NH ₄ OH	0.500	20 días	HSAL
N[I] 3	0.407	NH ₄ OH	0.600	20 días	HSAL
N[I]-4	0.407	NH ₄ OH	0.750	20 días	HSAL
N[I]-5	0.407	NH ₄ OH	0.800	20 días	HSAL
N[I]-6	0.407	NH ₄ OH	0.850	20 días	HSAL
N[I]-7	0.407	NH ₄ OH	0.900	20 días	HSAL
N[I]-8	0.407	NH ₄ OH	0.950	20 días	HSAL + HDO
N[I]-9	0.407	NH ₄ OH	1.330	20 días	HSAL + HDO
N[II]	0.750	NH ₄ OH	0.500	20 días	HSAL
N[III]	0.200	NH ₄ OH	0.800	20 días	HDO

* Las disoluciones de partida fueron analizadas antes de proceder a la hidrólisis. La normalidad, n0, está referida, en todas las experiencias, al volumen final fijo de 200 cc. La temperatura de envejecimiento fue de 70°C en el caso de la urea.

SAL = Ni(PTS)2.6H₂O HSAL = Ni5(PTS)2(OH)8 HDO = Ni(OH)2

V. 2- b.- DIFRACCION DE RAYOS X.

Todos los productos sólidos obtenidos en las diversas experiencias, fueron identificados por difracción de Rayos X.

I.- RESULTADOS.

- En la serie A ($n_o = 0.25-N$), debido a que la concentración de la sal neutra es relativamente baja, se obtuvo, para todos los valores de α , un precipitado que se identificó como hidróxido de níquel (II).

- En la serie B, en la que la concentración de la disolución empleada corresponde a un valor $n_o = 0.45 N$, se formó, en todos los casos, $Ni(OH)_2$ (ASTM 14-117).

- La serie C ($n_o = 0.5 N$), se precipitó con una concentración más próxima a la de saturación que las dos anteriores, y dió lugar a resultados diferentes. Para valores de $\alpha < 0.3$, se obtiene un sólido que es una mezcla de hidróxido y de sal básica; a partir de $\alpha \geq 0.3$, precipita únicamente, hidróxido de níquel (II).

- En la serie D, ($n_o = 1 N$, $\tau > 0$) encontramos que, para valores de $\alpha < 0.5$, el precipitado está formado por una mezcla de p-toluensulfonato de níquel (II) hexahidratado y el hidroxip-toluensulfonato de níquel (II) 4/1. Por lavados sucesivos con etanol -para evitar la hidrólisis espontánea que podría producir un lavado con agua- se elimina el exceso de sal del precipitado y se aísla la hidroxisal pura. En los valores de α comprendidos entre 0.5 y 0.8 se identifica una mezcla de hidroxisal e hidróxido y, para valores superiores a $\alpha = 0.8$ se obtiene hidróxido de níquel (II) como única fase precipitada.

Esto demuestra que, la mayor concentración, $\tau > 0$, de p-toluensulfonato de níquel favorece la formación de la hidroxisal, evitando la aparición del hidróxido correspon-

diente.

- Las condiciones fijadas en los puntos Li [I] y K, condujeron a la precipitación de hidróxido de níquel, lo cual pone de manifiesto que, el comportamiento de la sal es análogo frente a la acción de los hidróxidos alcalinos.

- En el punto denominado Li [II], el sólido se identificó como una mezcla de la hidroxisal y el hidróxido, lo que indica que, al enriquecer la mezcla inicial en anión p-toluensulfonato no se favorece la precipitación de hidróxido tanto como en el caso en el que la proporción anión/catión es 2/1.

- En las experiencias realizadas con urea (U [I], U [II], y U [III]) se obtuvo hidroxip-toluensulfonato de níquel 4/1 impurificado con NiCO_3 .

- Iniciamos las hidrólisis amoniacaes con un punto de concentración inicial baja ($n_0 = 0.2 \text{ N}$) y grado de hidrólisis elevado ($\alpha = 0.8$) -experiencia N [III]-. El resultado fue que precipitó el Ni(OH)_2 .

Si, por el contrario, se emplea concentración elevada $n_0 = 0.75 \text{ N}$ -esto es, $\tau > 0$ - y, un valor de $\alpha = 0.5$, -condiciones en las que, si se utiliza NaOH como agente hidrolizante, se origina una mezcla de hidroxisal e hidróxido- se produce la formación del hidroxip-toluensulfonato de níquel (II) 4/1 como fase única. (Experiencia N [II]).

- Finalmente, en la serie N [I] ($\tau = 0$), para valores de α inicial comprendidos entre 0.35 y 0.9, el sólido que precipita es el hidroxip-toluensulfonato de níquel 4/1, y para valores superiores de α se obtiene una mezcla de hidroxisal e hidróxido.

II.- ASIGNACION DE INDICES.

En la tabla V-9 se recogen los espaciados encontrados, la asignación realizada mediante programas de cálculo (80), (81), así como los parámetros de la celdilla unidad que resultó ser de simetría tetragonal.

El número de pesos fórmula por celdilla unidad se calculó a partir de la expresión:

$$z = [N_A \cdot V \cdot d] / P_m$$

utilizando como valor de la densidad del hidroxip-toluensulfonato de níquel 4/1, el hallado por nosotros mediante picnometría (79), con n-butanol como líquido dispersante en baño termostatzado a 20°C:

$$d = 1.68 \text{ g/cc.}$$

V. 2- c.- ANALISIS QUIMICO.

I.- SOLIDOS.

La fórmula general de las hidroxisales es $M_pA_q(OH)_r$ y, las relaciones $OH^-/Anión$ y $OH^-/Cación$ son los cocientes r/q y r/p , por otra parte, como la ecuación de electroneutralidad del sólido exige que $q + r = 2p$, podemos calcular la estequiometría del sólido. El resultado fue una hidroxisal de fórmula $Ni_2(p-TS)_2(OH)_4$, es decir, una relación 4/1 expresada en proporción hidróxido/sal neutra.

Los resultados para la serie precipitada con hidróxido amónico -N [I]- se recogen en la tabla V-10. La hidroxisal se ajusta a la fórmula $Ni_2(p-TS)_2(OH)_4 \cdot 2H_2O$, con ligeras variaciones de una muestra a otra.

TABLA V-9.- ESPACIADOS OBSERVADOS Y CALCULADOS, INTENSIDAD DE LAS LINEAS Y ASIGNACION DE LOS INDICES DE MILLER PARA EL HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL 4/1.

d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I/I _o	h k l
17.288	17.256	100	0 0 1
8.573	8.628	20	0 0 2
5.726	5.723	15	0 0 3
4.306	4.314	20	0 0 4
3.455	3.451	10	0 0 5
2.665	2.665	15	3 0 1

Tolerancia en 2θ = 0.01

$$a = b = 8.093(2) \text{ Å}$$

$$c = 17.256(7) \text{ Å}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$z = 1$$

TABLA V-10.- ANALISIS DE LOS SOLIDOS DE LA SERIE PRECIPITADA CON HIDROXIDO AMONICO.

α	%P-TS	%Ni ²⁺	P	q	r	nH ₂ O
0.35	35.68	36.16	1.68	5	8.30	2.85
0.50	35.64	36.69	1.66	5	8.32	2.65
0.70	34.34	36.52	1.60	5	8.38	2.65
0.75	33.96	36.06	1.60	5	8.38	3.15
0.80	33.03	36.06	1.58	5	8.40	3.19
0.85	34.24	38.62	1.52	5	9.00	2.26
0.90	33.58	35.96	1.60	5	8.38	3.66

II.- AGUAS MADRES.

En las aguas madres hay que determinar la concentración de todas las especies presentes.

Vamos a distinguir dos casos, el primero cuando el catión no forma complejos con el agente hidrolizante, y el segundo cuando los forma.

a.- Dentro de este apartado hemos de incluir las series precipitadas con hidróxidos alcalinos, en este caso basta determinar las concentraciones de anión, catión y OH^- , de la forma indicada en III.1.

En las series A, B, y C se obtuvo únicamente $\text{Ni}(\text{OH})_2$ como producto de la hidrólisis. La variación de las concentraciones analíticas es diferente a la encontrada cuando se produce la precipitación de la hidroxisal. Este hecho se puede observar al representar los valores de pH, y de las concentraciones de anión y catión frente a α .

A modo de ejemplo, la tabla V-11 recoge los resultados de la serie B, y la figura V-8 es la representación gráfica de esos valores.

El valor de pH al que empieza a aparecer precipitado es 7.1, superior al encontrado en la curva dinámica -ver figura V-7-. En la figura V-8a, se observa que la variación brusca del pH se produce para valores de α próximos a la unidad. Esto explica que en esta experiencia tuviera lugar la formación del hidróxido como fase única.

Como puede verse en la figura V-8b, la concentración de níquel (II) va disminuyendo a medida que aumenta α , pero la $[\text{p-TS}^-]$ -figura V-8c- es prácticamente constante, y aproximadamente igual a n_0 ($n_0 = 0.45 \text{ N}$), así el anión p-toluensulfonato no entra a formar parte del precipitado, sino que queda en las aguas madres, esto indica que el precipitado debe de ser

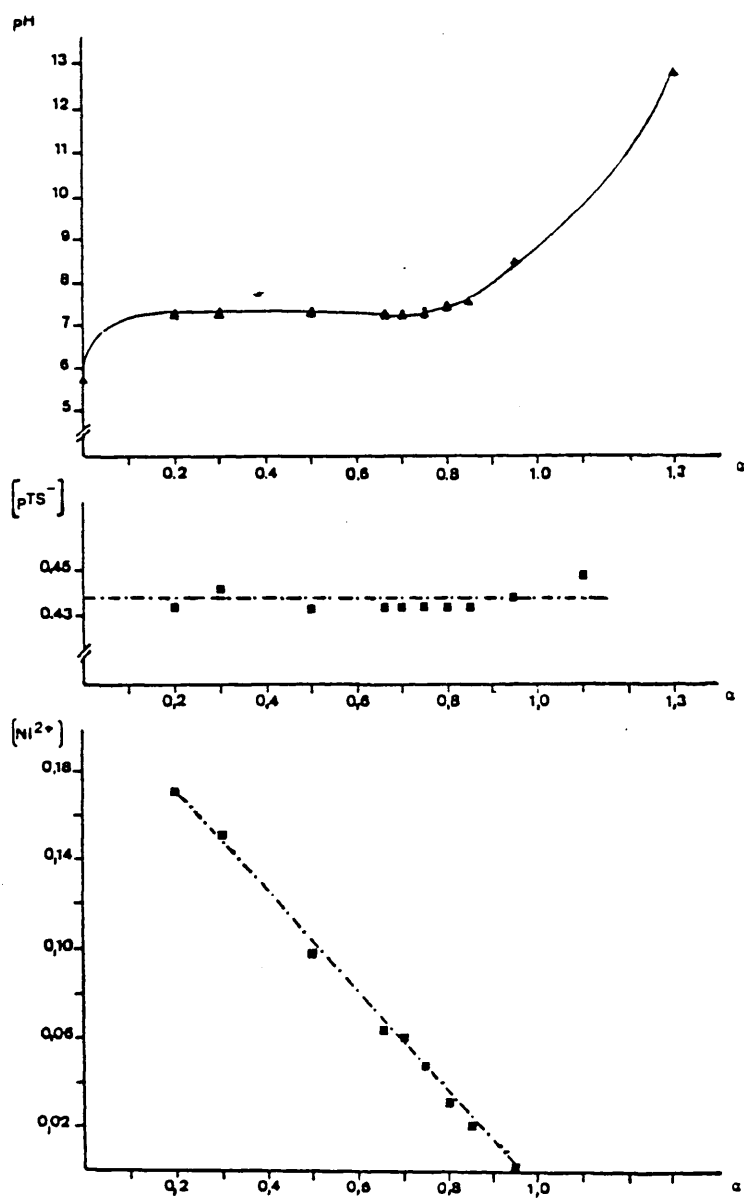


Figura V-8.- Resultados experimentales de la serie B.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$, como se comprobó por difracción de Rayos X.

Estos resultados analíticos son concordantes con los calculados -a partir de las ecuaciones expuestas en III.1-a- cuando $p = 1$, $q = 0$, $r = 2$, -estequiometría del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ya que la precipitación del hidróxido es el caso límite en la obtención de sales básicas.

La figura V-9 representa los resultados de la serie D; puede observarse que los valores analíticos se ajustan al modelo propuesto en III.1-b para $\tau > 0$ en la que se observa que la concentración de catión va disminuyendo progresivamente, manteniéndose siempre por debajo de la concentración de saturación -figura V-9a-. Por el contrario la concentración de anión -figura V-9b- aumenta gradualmente a medida que lo hace α , y se mantiene siempre por encima de la concentración de saturación, de forma que se cumple el producto de solubilidad de la sal neutra inicial. A partir de $\alpha = 0.65$, los valores -en ambos casos- se pueden ajustar mediante las ecuaciones que corresponden a $\tau = 0$, lo que indica que en ese punto ya no queda sal precipitada. El mínimo en la concentración de anión, una vez que ésta se ajusta a la recta correspondiente a $\tau = 0$, se encuentra en $\alpha = 0.80$, siendo en estas condiciones cuando se produce el salto brusco de pH.

En el tramo horizontal, el pH tiene un valor menor que en el caso de la serie B, lo que favorece la formación de la hidroxisal, como se observó experimentalmente.

Cuando empieza a precipitar el hidróxido, tiene lugar un aumento de pH, no muy brusco debido a que la transformación hidroxisal \rightarrow hidróxido es lenta, debido a la elevada concentración de anión.

b.- Este segundo caso se refiere al estudio de la hidrólisis amoniacal.

Debido a que el níquel (II) forma complejos con el NH_3

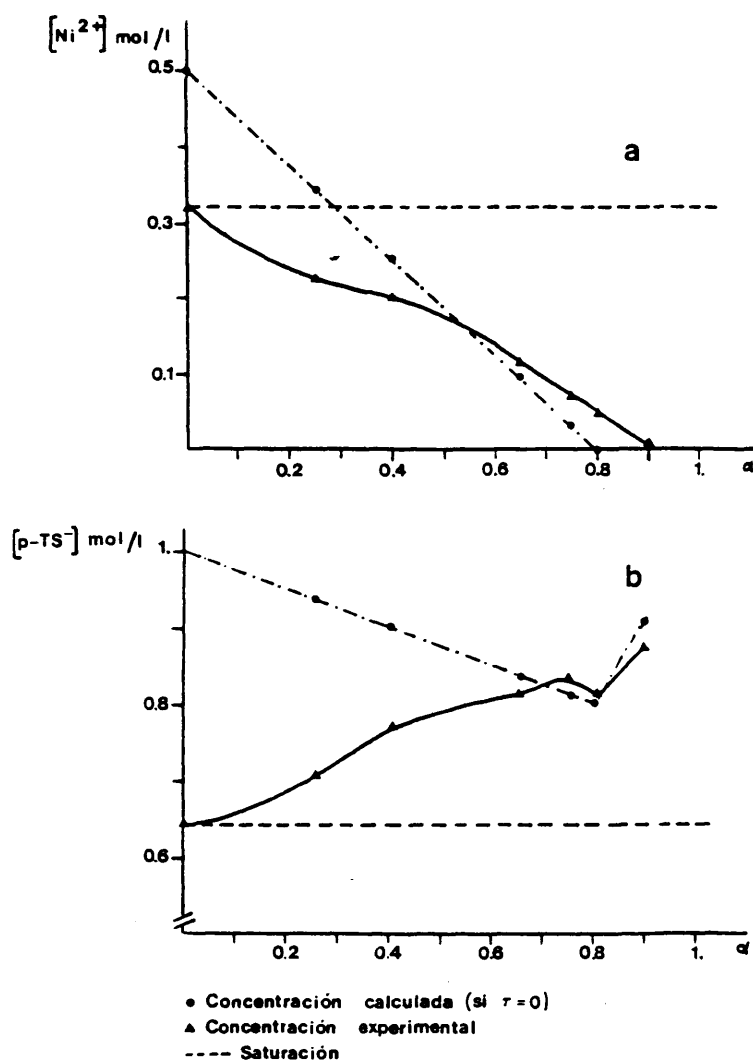


Figura V-9.- Variación de [anión] y [cation] en la serie D.

presente en la disolución a causa del equilibrio de disociación del agente hidrolizante. La concentración real de catión no es la analítica, pero es preciso conocer la concentración real de Ni^{2+} para el estudio de las aguas madres.

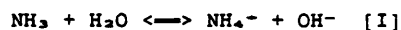
Así, las especies químicas que hay que determinar en este caso son OH^- , Ni(II) , p-toluensulfonato, amoníaco, amonio, y todas las especies complejadas.

La determinación del anión se hizo variando ligeramente el método expuesto para soluciones en el capítulo III, ya que una resina en forma ácida puede romper las especies complejas liberando un exceso de anión y provocando, por tanto, un error en el análisis. Así las muestras se pasaron primero por una resina cambiadora de cationes en forma sódica, de manera que en ella se fijan todos los complejos y el Ni^{2+} libre. En las aguas de lavado se recogen el anión y el sodio. A continuación, la solución se pasa a través de una resina catiónica en forma ácida, y ésta retiene el sodio. A partir de este punto el método es análogo al descrito en el apartado III.1.

Partiendo de las concentraciones analíticas de Ni(II) , anión p-toluensulfonato y las de las especies nitrogenadas- cuyos valores figuran en la tabla V-12 junto al α real calculado- se pueden determinar las concentraciones reales de cada una de las especies, de acuerdo con lo expuesto en el apartado II.2-e.

*- Cálculo de la concentración de las especies nitrogenadas y de $[\text{Ni}^{2+}]$.

Es preciso tener en cuenta que el agente hidrolizante reacciona por una parte con el agua de la disolución, de acuerdo con el equilibrio:



y por otra parte, reacciona con el catión dando origen a los

TABLA V-11.- RESULTADOS ANALITICOS Y CALCULADOS PARA LA SERIE B.

α	pH	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{exp.}}$	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{calc. (Ni(OH)}_2\text{)}}$	$[\text{p-TS}^-]_{\text{exp.}}$	$[\text{p-TS}^-]_{\text{calc. (Ni(OH)}_2\text{)}}$
0.20	7.28	0.1700	0.1800	0.4325	0.45
0.30	7.30	0.1500	0.1500	0.4412	0.45
0.50	7.28	0.0930	0.1000	0.4325	0.45
0.65	7.34	0.0645	0.0700	0.4326	0.45
0.70	7.34	0.0605	0.0675	0.4330	0.45
0.75	7.34	0.0495	0.0500	0.4324	0.45
0.80	7.44	0.0317	0.0459	0.4330	0.45
0.85	7.44	0.0265	0.0330	0.4330	0.45
0.95	8.50	0.0004	0.0150	0.4395	0.45
1.30	12.75	0.4480	0.45

* Las concentraciones están expresadas en moles/litro

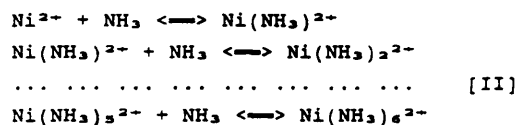
TABLA V-12.- RESULTADOS ANALITICOS DE AGUAS MADRES EN LA SERIE PRECIPITADA CON NH₄OH

no = 0.407; V₀ = 200 cc.

α	pH	CNi ²⁺	Ca ⁺	CN = no greal	greal
0.35	7.45	0.1556	0.380	0.1368	0.3361
0.50	7.56	0.1400	0.370	0.1768	0.4343
0.60	7.59	0.1143	0.360	0.2343	0.5756
0.75	7.76	0.0976	0.357	0.2918	0.7169
0.80	7.79	0.0950	0.355	0.2943	0.7230
0.85	7.91	0.0890	0.354	0.3043	0.7476
0.90	8.01	0.0860	0.352	0.3246	0.7975
0.95	8.12	0.0750	0.350	0.3568	0.8766
1.33	8.79	0.0690	0.345	0.4912	1.2000

* Las concentraciones están expresadas en moles/litro.

diversos complejos:



Todos estos equilibrios vienen regidos por las constantes globales:

$$\beta_1 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_1^{2+}] / [\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^1$$

La concentración, $n_{\text{O} \alpha_{\text{real}}}$, de agente hidrolizante se divide, como ya se vió en II.2-e, en:

*- $n_{\text{O} \alpha_1}$: equivalentes de agente hidrolizante que reaccionan según [I] para proporcionar los OH^- que precipitan la hidroxisal.

*- $n_{\text{O} \alpha_2}$: equivalentes de agente hidrolizante que proporcionan OH^- suficientes para elevar el pH.

*- $n_{\text{O} \alpha_3}$: equivalentes que reaccionan con el Ni (II) dando origen a complejos mononucleares según [II].

Se cumple, por tanto, que:

$$n_{\text{O} \alpha_{\text{real}}} = n_{\text{O} \alpha_1} + n_{\text{O} \alpha_2} + n_{\text{O} \alpha_3}$$

Las concentraciones analíticas de níquel (II) ($C_{\text{Ni}(\text{II})}$) y de las especies nitrogenadas se pueden expresar en función de las constantes globales β_i

$$C_{\text{Ni}(\text{II})} = [\text{Ni}^{2+}] \{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \dots + \beta_6[\text{NH}_3]^6 + \beta_5[\text{NH}_3]^5 + \beta_4[\text{NH}_3]^4\} \quad \text{[III]}$$

$$C_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] + [\text{Ni}^{2+}] \{\beta_1[\text{NH}_3] + 2\beta_2[\text{NH}_3]^2 + \dots + 3\beta_3[\text{NH}_3]^3 + 4\beta_4[\text{NH}_3]^4 + 5\beta_5[\text{NH}_3]^5 + 6\beta_6[\text{NH}_3]^6\} \quad \text{[IV]}$$

Con estas dos ecuaciones y la relación entre $[\text{NH}_4^+]$ y $[\text{NH}_3]$ que se obtiene de la constante de disociación- resulta un

sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas que, expresado en función de una de ellas se puede reducir a una ecuación del tipo:

$$a_7x^7 + a_6x^6 + a_5x^5 + a_4x^4 + a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 = 0 \quad [V]$$

donde: $x = [NH_3]$

$$a_7 = BC\beta_6$$

$$a_6 = BC\beta_5 + 6B\beta_6 - A\beta_6$$

$$a_5 = BC\beta_4 + 5B\beta_5 - A\beta_5$$

$$a_4 = BC\beta_3 + 4B\beta_4 - A\beta_4$$

$$a_3 = BC\beta_2 + 3B\beta_3 - A\beta_3$$

$$a_2 = BC\beta_1 + 2B\beta_2 - A\beta_2$$

$$a_1 = BC + B\beta_1 - A\beta_1$$

$$a_0 = -A$$

siendo: $A = C_w$

$$B = C_{Ni(II)}$$

$$C = \{[1 + [H^+]]/K(NH_4^+)\}/C_{Ni(II)}$$

Esta ecuación permite calcular la concentración real de la especie NH_3 . La tabla V-13 recoge los valores de los coeficientes calculados.

La resolución de la ecuación de grado siete se realizó mediante un programa de cálculo (99) en el Servicio de Informática del Centro de Proceso de Datos de la U.C.M.

La tabla V-14 recoge los valores de las concentraciones de NH_3 , $Ni(II)$ y la de cada una de las especies iónicas complejas formadas en cada experiencia.

*- Cálculo de los valores de α_1 .

1.- α_2 .

Como hemos visto, $n_{OH}\alpha_2$ son los equivalentes de OH^- gastados en aumentar el pH hasta el valor en el que ocurre la precipitación de la hidroxisal. El cálculo se hace teniendo en cuenta la variación de pH.

TABLA V-13.- COEFICIENTES DE LA ECUACION III CALCULADOS PARA CADA EXPERIENCIA.

α	$a7_{10^{-9}}$	$a6_{19^{-9}}$	$a5_{10^{-9}}$	$a4_{10^{-7}}$	$a3_{10^{-7}}$	$a2$	$a1$	$a0$
0.35	26.013	26.867	5.395	39.763	8.9558	63075.490	95.311	-0.1368
0.50	19.807	20.460	4.106	30.159	6.6772	43922.280	39.240	-0.1768
0.60	18.500	19.076	3.799	27.514	5.8112	33167.430	- 7.596	-0.2343
0.75	13.191	24.242	2.694	19.241	3.8088	15395.140	- 66.519	-0.2918
0.80	11.790	12.150	2.409	17.185	3.3611	12186.280	- 73.752	-0.2940
0.85	8.820	9.086	1.795	12.637	2.3063	3777.987	- 95.735	-0.3043
0.90	6.916	7.130	1.407	9.805	1.6593	- 1621.548	-113.707	-0.3246
0.95	5.557	5.715	1.114	7.499	1.0273	- 8318.797	-140.485	-0.3568
1.30	1.457	1.468	0.245	7.388	-0.8163	-28773.840	-232.536	-0.4912

TABLA V-14.- CONCENTRACION DE LAS ESPECIES NITROGENADAS EN AGUAS MADRES.

α	L	M	ML	ML2	ML3	ML4	ML5	ML6
0.3361	8.70.10 ⁻⁴	1.01.10 ⁻¹	4.91.10 ⁻²	6.77.10 ⁻³	2.88.10 ⁻⁴	3.55.10 ⁻⁶	1.58.10 ⁻⁸	1.35.10 ⁻¹¹
0.4343	1.48.10 ⁻³	6.85.10 ⁻²	5.70.10 ⁻²	1.33.10 ⁻²	9.70.10 ⁻⁴	2.03.10 ⁻⁵	1.54.10 ⁻⁷	2.23.10 ⁻¹⁰
0.5756	2.29.10 ⁻³	4.07.10 ⁻²	5.24.10 ⁻²	1.90.10 ⁻²	2.13.10 ⁻³	6.90.10 ⁻⁵	8.10.10 ⁻⁷	1.81.10 ⁻⁹
0.7169	4.05.10 ⁻³	1.93.10 ⁻²	4.40.10 ⁻²	2.83.10 ⁻²	5.61.10 ⁻³	3.21.10 ⁻⁴	6.66.10 ⁻⁶	2.64.10 ⁻⁸
0.7230	4.49.10 ⁻³	1.65.10 ⁻²	4.18.10 ⁻²	2.97.10 ⁻²	6.54.10 ⁻³	4.14.10 ⁻⁴	9.54.10 ⁻⁶	4.19.10 ⁻⁸
0.7476	6.20.10 ⁻³	9.84.10 ⁻³	3.43.10 ⁻²	3.37.10 ⁻²	1.02.10 ⁻²	8.96.10 ⁻⁴	2.85.10 ⁻⁵	1.73.10 ⁻⁷
0.7975	8.09.10 ⁻³	6.15.10 ⁻³	2.80.10 ⁻²	3.59.10 ⁻²	1.42.10 ⁻²	1.63.10 ⁻³	6.75.10 ⁻⁵	5.33.10 ⁻⁷
0.8766	1.14.10 ⁻²	2.80.10 ⁻³	1.80.10 ⁻²	3.27.10 ⁻²	1.83.10 ⁻²	2.96.10 ⁻³	1.74.10 ⁻⁴	1.92.10 ⁻⁶
1.2000	5.52.10 ⁻²	3.86.10 ⁻⁵	1.20.10 ⁻³	1.05.10 ⁻²	2.84.10 ⁻²	2.22.10 ⁻²	6.28.10 ⁻³	3.39.10 ⁻⁴

L = NH3 M = Ni²⁺

* Todas las concentraciones están expresadas en moles/litro.

TABLA V-15.- CALCULO DE α_1 (PRECIPITACION) Y α_3 (COMPLEJACION)

A.- PARTIENDO DE LA ECUACION DE ELECTRONEUTRALIDAD.

α	C_A	C_{M+}	$\alpha_1 = [C_A - 2C_{M+}] / n_o$	$\alpha_3 = \alpha - \alpha_1$
0.3361	0.380	0.156	0.1641	0.1719
0.4343	0.370	0.140	0.2211	0.2131
0.5756	0.360	0.114	0.3229	0.2527
0.7169	0.357	0.114	0.3975	0.3193
0.7230	0.355	0.095	0.4054	0.3175
0.7476	0.354	0.089	0.4324	0.3152
0.7975	0.352	0.086	0.4422	0.3552
0.8766	0.350	0.075	0.4914	0.3850
1.2000	0.345	0.069	0.5085	0.6914

B.- PARTIENDO DE LA ECUACION [V]

α	$[NH_3]$	$[NH_4^+]$	$\alpha_1 = [NH_4^+] / n_o$	$\alpha_3 = \alpha - \alpha_1$	$C_A (calc)$
0.3361	0.0008	0.072	0.1776	0.1585	0.385
0.4343	0.0015	0.095	0.2334	0.2000	0.375
0.5756	0.0023	0.136	0.3367	0.2388	0.365
0.7169	0.0040	0.164	0.4024	0.3144	0.359
0.7230	0.0045	0.167	0.4115	0.3130	0.357
0.7476	0.0062	0.178	0.4373	0.3100	0.356
0.7975	0.0081	0.182	0.4471	0.3503	0.354
0.8766	0.0114	0.200	0.4914	0.3851	0.350
1.2000	0.0552	0.210	0.5159	0.6840	0.350

Puede observarse en la tabla adjunta, que los valores de α_2 son despreciables frente a α_{TOTAL} , por lo que para los cálculos sucesivos no los tendremos en cuenta.

α_{TOTAL}	$\alpha_2 \times 10^6$
0.3361	9.96
0.4343	9.97
0.5756	9.97
0.7169	9.98
0.7230	9.98
0.7975	9.95
0.8766	9.99
1.2000	9.99

2.- α_1 y α_3 .

Dado que α_2 es despreciable, se puede escribir:

$$n_0\alpha = n_0\alpha_1 + n_0\alpha_3$$

de forma que, conocido α_1 es posible el cálculo de α_3 .

Sabemos que $n_0\alpha_1 = [\text{NH}_4^+]$, por lo cual será necesario conocer dicha concentración para establecer el valor de α_1 .

Se puede calcular $[\text{NH}_4^+]$ a partir de las concentraciones analíticas C_A y $C_{\text{Ni(II)}}$ mediante la ecuación de electroneutralidad.

$$C_A = [\text{NH}_4^+] + 2C_{\text{Ni(II)}} = n_0\alpha_1 + 2C_{\text{Ni(II)}}$$

$$\alpha_1 = [1/n_0] [C_A - 2C_{\text{Ni(II)}}]$$

$$\alpha_3 = \alpha - \alpha_1$$

6 mediante la resolución del sistema de ecuaciones formado por [III], [IV] y, [V], ya que una vez determinada $[\text{NH}_3]$ se puede calcular la concentración de Ni (II) de cada complejo. Así:

$$[\text{NH}_4^+] = C_N - [\text{NH}_3] - \sum n[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}] \quad n = 1, \dots, 6$$

y a partir de ella, α_1 .

Por otra parte, se puede calcular $[\text{NH}_4^+]$ con su constante de ionización, ya que conocemos el valor del pH para cada caso:

$$[\text{NH}_4^+] = \{[\text{NH}_3] \cdot 10^{-\text{pH}}\} / K(\text{NH}_4^+)$$

La tabla V-15a recoge los resultados obtenidos para α_1 y α_3 a partir de la ecuación de electroneutralidad, y la tabla V-15b los de $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4^+]$, α_1 y α_3 además de C_A , calculados resolviendo la ecuación [V].

Los valores son bastante concordantes para α_1 y α_3 , así como para las concentraciones de anión calculadas de las dos formas expuestas.

Se observa, también, que el valor de α_3 (α de complejación) aumenta al hacerlo la proporción de agente hidrolizante. Por su parte, α_1 también crece en el mismo sentido, pero el aumento de éste es menor de lo que cabría esperar, debido a la variación de los valores de α_3 ; lo que indica que, el aumento de la proporción de agente hidrolizante, produce una complejación del catión cada vez mayor que, impide la precipitación total del mismo en forma de hidroxisal.

Como quedó indicado en el apartado II.2-e, la fórmula del compuesto $\text{M}_p\text{A}_q(\text{OH})_r$ queda relacionada con las concentraciones en aguas madres a través de:

$$\begin{aligned} C_A &= n_o [1 - (q/r)\alpha_1] \\ C_M &= \frac{1}{2}n_o [1 - 2(p/r)\alpha_1] \end{aligned}$$

Las concentraciones de Ni (II) y p-toluensulfonato, calculadas para este caso a partir de las expresiones anteriores, se recogen en la tabla V-16 comparadas con las experimentales.

A la vista de los resultados experimentales y calculados, y dada la pequeña desviación que existe entre ellos, podemos afirmar que nuestras experiencias se ajustan al modelo descrito

TABLA V-16.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE LA SERIE PRECIPITADA CON NH₄OH, CONOCIDO al.

α	CNi(experimental)	CNi(calculado)	Cp-TS(experimental)	Cp-TS(calculado)
0.1776	0.156	0.158	0.385	0.389
0.2334	0.140	0.144	0.385	0.383
0.3367	0.114	0.118	0.365	0.372
0.4024	0.097	0.101	0.359	0.366
0.4115	0.095	0.098	0.357	0.365
0.4373	0.089	0.092	0.356	0.362
0.4471	0.086	0.089	0.354	0.361

* Todas las concentraciones están expresadas en moles/litro.

TABLA V-17.- PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DEL HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL 4/1.

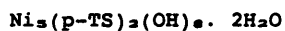
α	$[Ni^{2+}]$	$[A^-]$	$[OH^-] \cdot 10^{-7}$	I	fA^-	fNi^{2+}	$S \cdot 10^{13}$
0.3361	0.1004	0.385	2.80	0.5421	0.6900	0.2277	4.40
0.4343	0.0680	0.375	3.60	0.5150	0.6914	0.2285	4.43
0.5756	0.0407	0.365	3.80	0.4793	0.6927	0.2302	2.88
0.7169	0.0193	0.359	5.75	0.4566	0.6937	0.2317	2.66
0.7230	0.0160	0.357	6.16	0.4525	0.6940	0.2319	2.45
0.7476	0.0098	0.356	8.12	0.4450	0.6944	0.2325	2.34
0.7975	0.0065	0.354	10.20	0.4400	0.6947	0.2329	2.23

$$S = 3.05 \cdot 10^{-13}$$

* Todas las concentraciones están expresadas en moles/litro

en II.2-e para el caso en el cual el agente hidrolizante compleja al catión.

El cálculo de la estequiometría del compuesto a partir de estos valores experimentales de aguas madres, es acorde con la estequiometría obtenida mediante el análisis de los sólidos, siendo en ambos casos la correspondiente a una hidroxisal 4/1 cuya fórmula es:



La determinación de las concentraciones de todas las especies químicas presentes en la disolución, permite, además, calcular el producto de solubilidad de la hidroxisal, dado que se puede obtener a partir de la expresión:

$$S = [\text{Ni}^{2+}] \cdot f_{\text{Ni}^{2+}} \cdot [\text{p-TS}]^{2/3} \cdot [f_{\text{p-TS}}]^{2/3} \cdot [\text{OH}^-]^{4/3}$$

Las concentraciones de Ni (II) utilizadas son las del ión libre, encontradas para cada caso partiendo de los datos analíticos y de las concentraciones de las especies complejas calculadas.

Los resultados obtenidos para la fuerza iónica, factores de actividad (97) y los productos de solubilidad de los puntos estudiados se encuentran en la tabla V-17, junto con las concentraciones reales.

El valor medio obtenido es:

$$S = 3.05 \times 10^{-13}$$

V. 2- d.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El espectro infrarrojo de la hidroxisal presenta, como era de esperar, una gran semejanza con el de la sal neutra de partida.

Es de destacar el hombro que aparece a 3720 cm^{-1} , asignable a la vibración de tensión de los OH^- no asociados presentes en la

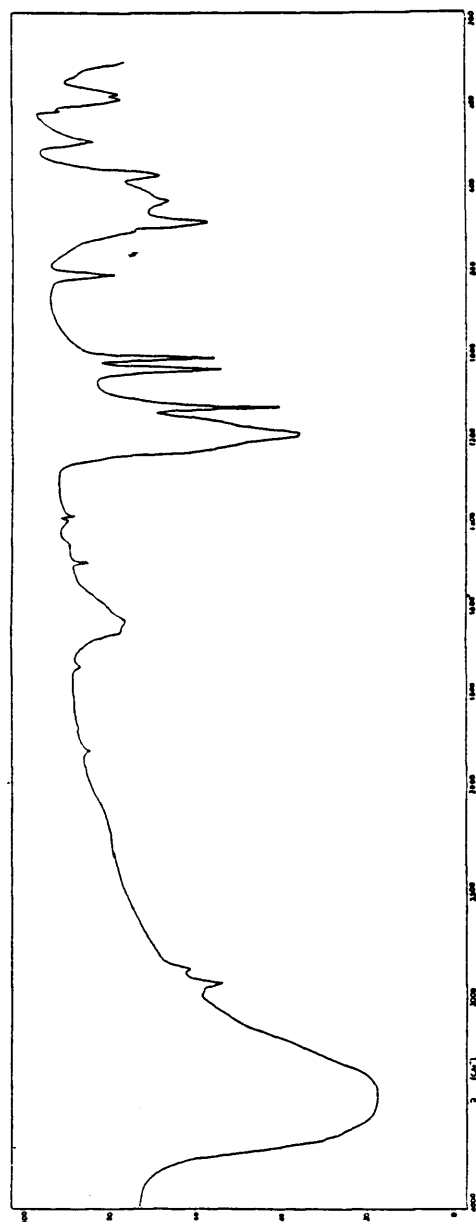


Figura V-10.- Espectro infrarrojo del hidroxip-toluenesulfonato de níquel 4/1.

TABLA V-18.- FRECUENCIAS DE ABSORCION EN EL INFRARROJO DEL
HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL, COMPARADAS CON LAS
DEL P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL HEXAHIDRATADO.

$\nu(\text{cm}^{-1})$ <u>Ni-(PTS)₂(OH)•</u>	$\nu(\text{cm}^{-1})$ <u>Ni(PTS)₂•6H₂O</u>	<u>ASIGNACION</u>
	290(d)	} Vibraciones y deformaciones de esqueleto.
	330(d)	
	365(d)	
365(m)	365(d)	} Def. sim. SO ₃ Def. asim. SO ₃
400(d)	395(d)	
518(d)	543(d)	
573(f)	570(d)	} Tensión S-C
694(f)	697(m)	
710(d)	710(d)	} Vibraciones y deformaciones internas del sistema
815(m)	815(m)	
	844(m)	
1015(f)	1015(m)	} p(CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃)
1041(f)	1041(f)	
	1113(d)	
1131(f)	1130(f)	} Tensión sim. SO ₃ Tensión asim. SO ₃
1195(f)	1193(f)	
1386(d)	1386(d)	} Def. CH ₃
1398(d)	1398(d)	
1450(d)	1445(d)	} Vibraciones debidas al sistema de dobles enlances conjugados del núcleo bencénico.
1497(d)	1499(d)	
1602(d)	1602(d)	
1644(m)	1649(f)	} Deformación (HOH)
	1672(f)	
	1800(d)	
	1919(d)	} Bandas de combinación sustitución en para
	2408(d)	
2845(m)	2850(d)	} Armónicos
2926(m)	2921(d)	
	2950(d)	} Tensión sim. (CH) sat. Tensión asim. (CH) sat.
	3040(d)	
	3060(d)	
	3273(h)	} Tensión (CH) aromáticos
3500(f)	3418(f)	
3720(h)		
		} Tensión OH del agua Tensión OH no asociados

hidroxisal.

En la tabla V-18 se recogen las frecuencias de vibración, comparadas con las de la sal neutra, así como las asignaciones encontradas (23), (89). La figura V-10 corresponde a uno de los espectros realizados empleando KBr como dispersante.

En esta ocasión, como en las otras hidroxisales, no se hizo un estudio por teoría de grupos de las bandas registradas. Las asignaciones se hicieron a partir de las del p-toluensulfonato de cobalto (II) anhidro (23).

La imposibilidad de obtener monocristales de esta nueva fase, con el método de síntesis empleado, no ha permitido su determinación estructural. Sin embargo, la banda observada en el espectro infrarrojo en la zona de 1200 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión asimétrica del grupo SO_3 , es idéntica a la observada en la sal neutra, por lo que dicho grupo no debe cambiar de simetría en la sal básica, manteniéndose la simetría C_{3v} .

V. 2- e.- SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA.

Las medidas de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo siguiendo el método expuesto en III.5, a temperaturas comprendidas entre 298 y 73 K.

La muestra estudiada fue un hidrato de fórmula $\text{Ni}_3(\text{p-TS})_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los resultados obtenidos son los que figuran en la tabla V-19.

La figura V-11a muestra la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura, y la V-11b es la representación de χ^{-1} frente a la temperatura. La ecuación que expresa la inversa de la susceptibilidad magnética para este compuesto es:

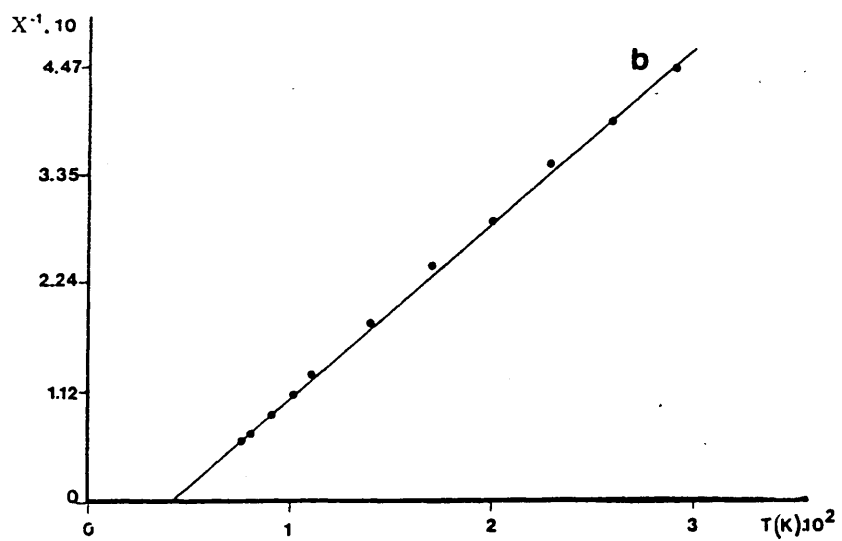
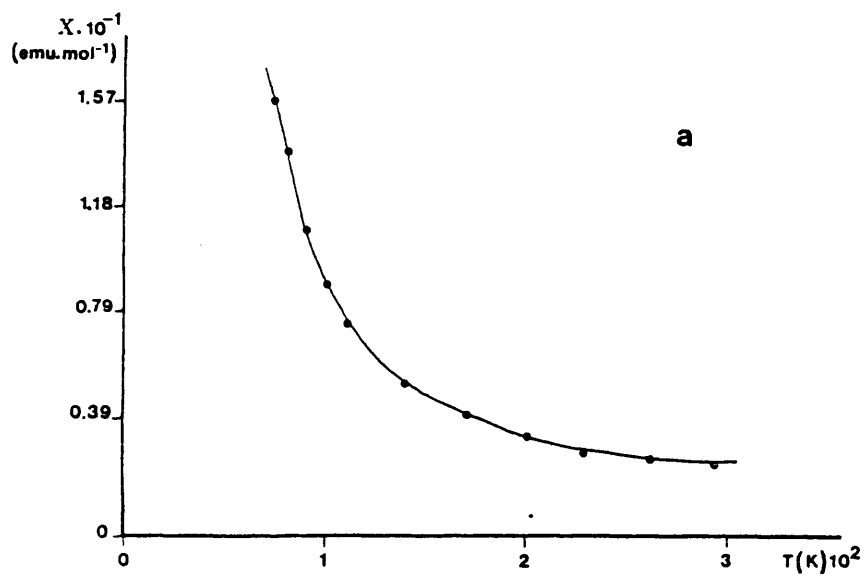


Figura V-11.- Variación de χ (a) y χ^{-1} (b) frente a T de $Ni_5(p-TS)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$

TABLA V-19.- RESULTADOS DE LAS MEDIDAS MAGNETICAS EFECTUADAS SOBRE EL HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE NIQUEL 4/1 DIHIDRATADO.

T (K)	X (e.m.u./mol)	X ⁻¹	X . T
291.0	2.249.10 ⁻²	44.46	6.545
259.8	2.559.10 ⁻²	39.08	6.648
229.6	2.878.10 ⁻²	34.74	6.609
199.7	3.429.10 ⁻²	29.16	6.848
169.8	4.136.10 ⁻²	24.18	7.023
140.1	5.349.10 ⁻²	18.70	7.494
110.2	7.553.10 ⁻²	13.24	8.323
100.4	8.974.10 ⁻²	11.14	9.010
90.5	1.095.10 ⁻¹	9.13	9.912
80.5	1.388.10 ⁻¹	7.20	11.170
75.0	1.572.10 ⁻¹	6.36	11.790

$$\chi^{-1} = -6.6376 + 0.1777 T \quad (r = 0.9994)$$

El valor de la constante de Curie $C = 5.62$ e.m.u./mol K corresponde a los cinco iones Ni^{2+} por mol de compuesto, lo que corrobora la fórmula determinada por métodos analíticos.

$$C(Ni^{2+}) = 1.12 \text{ e.m.u. mol}^{-1} K^{-1}$$

El hidroxip-toluensulfonato de níquel (II) sigue la ley de Curie-Weiss. El valor encontrado para $\theta = -37.30$ y el momento magnético calculado según la expresión:

$$M = [8C(Ni^{2+})]^{1/2}$$

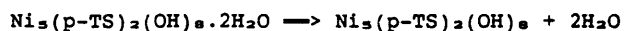
Toma un valor de 3.00 M.B., que se encuentra dentro del margen encontrado en la bibliografía -2.9 a 3.4 M.B.- (98) para el $Ni(II)$ en entorno octaédrico de campo débil.

V. 2- f.- COMPORTAMIENTO TERMICO.

*- Corriente de aire.

Se ha estudiado la estabilidad térmica del compuesto en corriente de aire (50 ml/minuto). En la figura V-12 se muestra el termograma del hidroxip-toluensulfonato de níquel 4/1 dihidratado en atmósfera dinámica de aire.

La hidroxisal es estable hasta $90^{\circ}C$, entre esa temperatura y $150^{\circ}C$, la muestra pierde las dos moléculas de agua de cristalización. La reacción que tiene lugar es:



La hidroxisal anhidra resultante, caracterizada por difracción de Rayos X presenta un difractograma en el que se observa un ligero desplazamiento de líneas, respecto al compuesto dihidratado, pero se mantienen el número y la intensidad de las reflexiones.

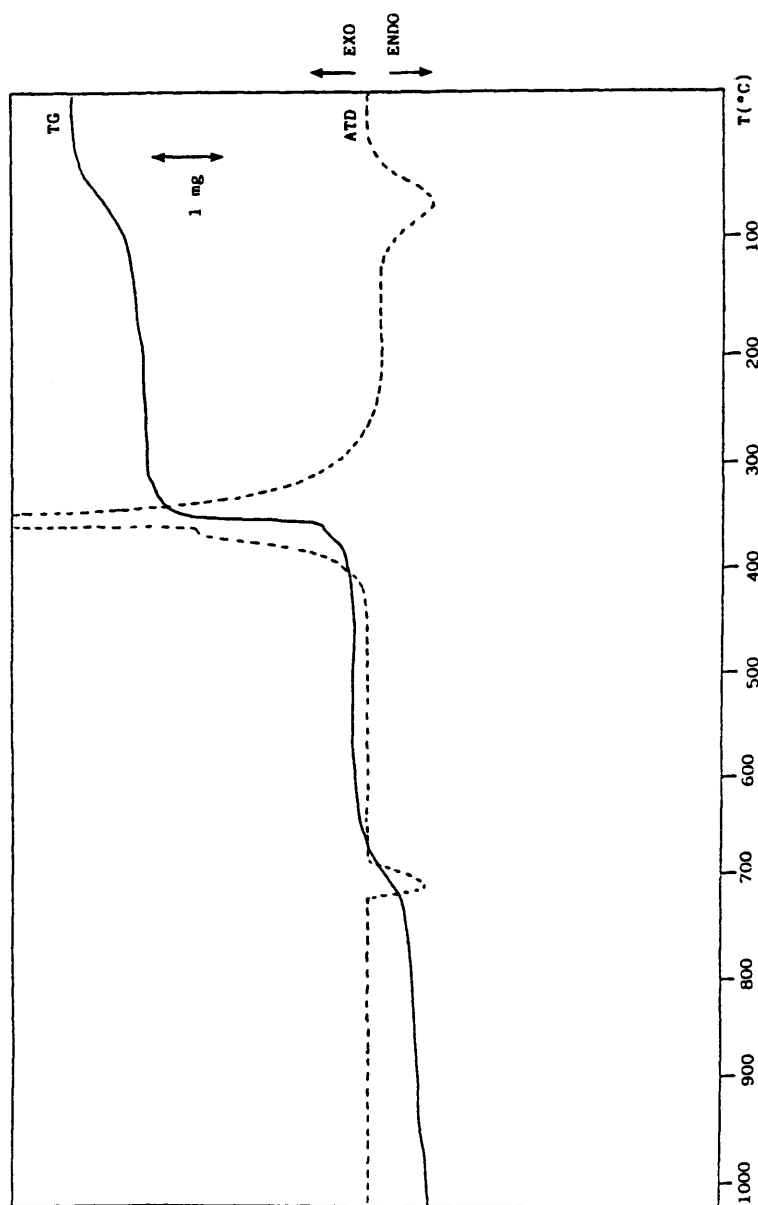
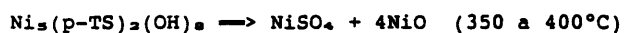


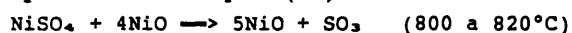
Figura V-12.- Descomposición térmica del hidróxi-p-toluensulfonato de níquel en aire.

Este compuesto es estable hasta una temperatura de 350°C. Entre 350 y 400°C se deshidroxila y se produce la combustión del radical orgánico. Estos dos procesos no son separables, ya que como se ve en la figura V-12, la pérdida de peso, desde 350°C hasta que termina la combustión, es lenta y continua. El residuo a 500°C se identifica mediante difracción de Rayos X como una mezcla de NiO (ASTM 4-0835) y NiSO₄ (ASTM 13-435).



En este caso, no fue posible aislar el oxisulfonato como en las otras hidroxisales.

A temperatura próxima a los 800°C, se descomponen los sulfatos, y el residuo final a 900°C está constituido únicamente por óxido de níquel (II).



Las pérdidas de peso registradas experimentalmente son concordantes con las calculadas para cada uno de los procesos parciales, lo cual pone de manifiesto que la descomposición tiene lugar siguiendo el esquema que hemos propuesto.

T (°C)	% Δm exp.	% Δm calc.
90-150	4.51	4.45
350-400	40.83	41.23
800-820	17.50	17.63

*- Corriente de nitrógeno.

En la figura V-13 se muestra un tratamiento térmico hasta 1000°C en corriente de nitrógeno (50 ml/minuto).

En el TG se observa que la descomposición tiene lugar en tres etapas claramente diferenciadas: Deshidratación, deshidroxilación y descomposición del grupo orgánico.

La deshidratación tiene lugar de la misma forma que en atmósfera de aire.

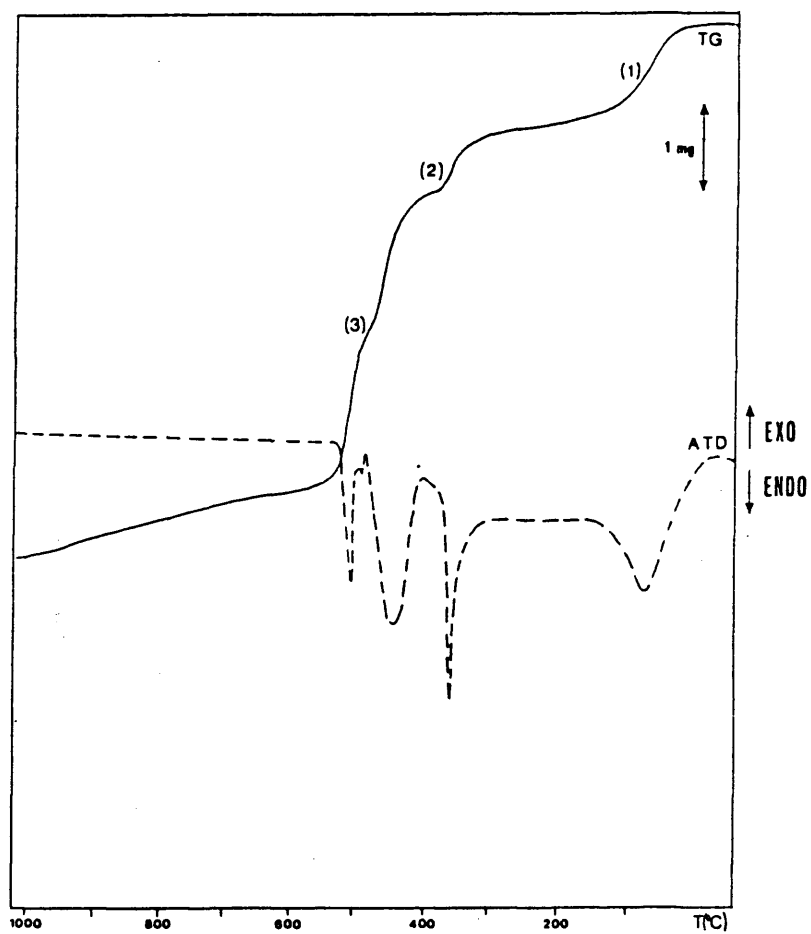


Figura V- 13.-Descomposición térmica del hidroxí-p-toluensulfonato de níquel en corriente de nitrógeno (50 ml/minuto).

A 380°C se produce la deshidroxilación, que se corresponde en el ATD con un efecto endotérmico. A continuación tiene lugar la descomposición del radical orgánico. Estos procesos, como en el caso anterior, no son separables. La descomposición del grupo orgánico transcurre en dos etapas, ambas endotérmicas.

A 550°C termina la descomposición, sin embargo, la muestra continúa perdiendo peso hasta 1000°C. La pérdida de masa global entre 300 y 1000°C es del 52.18 %.

El residuo final de la experiencia se identifica por Rayos X como una mezcla de níquel metálico (ASTM 4-0850), Ni_3S_2 (ASTM 2-0778), y carbono elemental (ASTM 26-1081).

V. 3.- HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE CADMIO.

Se ha obtenido un único hidroxip-toluensulfonato de cadmio, de fórmula $\text{Cd}_2(\text{p-TS})(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por reacción de soluciones de p-toluensulfonato de cadmio-hexahidratado, tanto con agentes hidrolizantes rápidos (hidróxidos alcalinos), como lentos (hidróxido amónico). El mismo compuesto se aísla realizando ataques con ácido p-toluensulfónico sobre suspensiones de hidróxido de cadmio.

A continuación se describen las experiencias realizadas, el proceso de hidrólisis que ha tenido lugar en el laboratorio y, la caracterización del compuesto haciendo uso de las técnicas expuestas en el capítulo III.

El hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 dihidratado obtenido por nosotros es polvo microcristalino de color blanco.

V. 3- a.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

La obtención del hidroxip-toluensulfonato de cadmio, y el estudio del proceso de hidrólisis se ha llevado a cabo a través de ocho series de experiencias. En todas ellas se ha seguido el método del volumen fijo (3).

Es decir que, una vez establecido el volumen final de la experiencia, la concentración inicial de la sal neutra y la cantidad de agente hidrolizante, es posible calcular -en cada punto de la serie- las concentraciones de todas las especies químicas presentes en la solución mediante las ecuaciones que han sido expuestas en el capítulo II.

Se han realizado tres experimentos de hidrólisis directa de soluciones de p-toluensulfonato de cadmio (II) tratándolas con

soluciones de hidróxidos alcalinos exentos de carbonatos-Series A, B y, C- cuyas condiciones de precipitación n_0 , α , agente hidrolizante empleado, y tiempo de envejecimiento se recogen en la tabla V-20.

Los valores de α que figuran en la tabla V-20 son los que se calcularon al introducir en la definición los valores reales (analíticos) de las concentraciones iniciales.

También podemos considerar dentro de este primer caso de hidrólisis directa, la serie D, que se realizó con exceso de anión frente al catión, conseguido al enriquecer la solución de $\text{Cd}(\text{p-TS})_2$ con p-toluensulfonato sódico, y se precipitó con hidróxido de litio sólido para evitar la coprecipitación de p-toluensulfonato sódico junto a la hidroxisal.

Por último, se llevaron a cabo dos series de experiencias de las que denominamos hidrólisis inversa -serie E y serie I- en las que se atacaron suspensiones de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, recientemente obtenido, con ácido p-toluensulfónico. Los datos de precipitación y envejecimiento de estas experiencias figuran asimismo en la tabla V-20. El valor del grado de hidrólisis que se recoge en este caso es el correspondiente a α' , esto es, relación de equivalentes de ácido añadidos a equivalentes de hidróxido presentes en la suspensión. Como se ha dicho anteriormente -apartado II.2-d-, su valor está relacionado con α a través de $\alpha' = 1 - \alpha$.

La finalidad de las experiencias N y R, en las que la precipitación tuvo lugar con hidróxido amónico, fue tratar de obtener una hidroxisal menos básica. La aparición de turbidez, y la precipitación son ahora retardadas, y así cuando el hidróxido evita la precipitación de las sales básicas -como ocurre en el caso del p-toluensulfonato de níquel (II)-, la presencia de complejos mononucleares catiónicos, favorece la formación de las hidroxisales. Como el fin perseguido era obtener sales menos básicas, en estos casos únicamente analizamos el sólido aislado.

TABLA V-20.- EXPERIENCIAS REALIZADAS EN LA PREPARACION DE HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE CADMIO.

MUESTRA	no (N)	GRADO DE HIDROLISIS	AGENTE HIDROLIZANTE	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	PRODUCTOS IDENTIFICADOS
A-1	0.9920	0.30	NaOH	45 días	HSAL
A-2	0.9920	0.40	NaOH	45 días	HSAL
A-3	0.9920	0.50	NaOH	45 días	HSAL
A-4	0.9920	0.70	NaOH	45 días	HSAL
A-5	0.9920	0.75	NaOH	45 días	HSAL + HDO
A-6	0.9920	0.80	NaOH	45 días	HDO + HSAL
A-7	0.9920	0.90	NaOH	45 días	HDO
A-8	0.9920	1.00	NaOH	45 días	HDO
B-1	0.2525	0.25	NaOH	30 días	HSAL
B-2	0.2525	0.40	NaOH	30 días	HSAL
B-3	0.2525	0.50	NaOH	30 días	HSAL
B-4	0.2525	0.60	NaOH	30 días	HSAL
B-5	0.2525	0.70	NaOH	30 días	HSAL + HDO
B-6	0.2525	0.75	NaOH	30 días	HDO
B-7	0.2525	0.85	NaOH	30 días	HDO
B-8	0.2525	1.00	NaOH	30 días	HDO

TABLA V-20.- CONTINUACION.

MUESTRA	no (N)	GRADO DE HIDROLISIS	AGENTE HIDROLIZANTE	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	PRODUCTOS IDENTIFICADOS
C-1	0.5100	0.30	KOH	57 días	HSAL
C-2	0.5100	0.40	KOH	57 días	HSAL
C-3	0.5100	0.50	KOH	57 días	HSAL
C-4	0.5100	0.60	KOH	57 días	HSAL
C-5	0.5100	0.70	KOH	57 días	HSAL
C-6	0.5100	0.75	KOH	57 días	HSAL + HDO
C-7	0.5100	0.80	KOH	57 días	HDO + HSAL
C-8	0.5100	0.90	KOH	57 días	HDO
C-9	0.5100	1.00	KOH	57 días	HDO
E-1	0.6800	0.10	Hp-TS	35 días	HDO
E-2	0.6800	0.20	Hp-TS	35 días	HDO
E-3	0.6800	0.25	Hp-TS	35 días	HDO
E-4	0.6800	0.30	Hp-TS	35 días	HDO
E-5	0.6800	0.40	Hp-TS	35 días	HSAL + HDO
E-6	0.6800	0.50	Hp-TS	35 días	HSAL
E-7	0.6800	0.60	Hp-TS	35 días	HSAL
E-8	0.6800	0.70	Hp-TS	35 días	HSAL
E-9	0.6800	0.80	Hp-TS	35 días	HSAL

TABLA V-20.- CONTINUACION.

MUESTRA	no (N)	GRADO DE HIDROLISIS	AGENTE HIDROLIZANTE	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	PRODUCTOS IDENTIFICADOS
I-1	0.4800	0.10	HP-TS	66 días	HDO
I-2	0.4800	0.20	HP-TS	66 días	HDO
I-3	0.4800	0.25	HP-TS	66 días	HDO
I-4	0.4800	0.30	HP-TS	66 días	HDO
I-5	0.4800	0.40	HP-TS	66 días	HDO + HSAL
I-6	0.4800	0.50	HP-TS	66 días	HSAL
I-7	0.4800	0.70	HP-TS	66 días	HSAL
I-8	0.4800	0.80	HP-TS	66 días	HSAL
D-1	0.6910				
noA-	0.9224	0.30	LiOH	73 días	HSAL
D-2	0.6910				
noA-	0.9224	0.40	LiOH	73 días	HSAL
D-3	0.6910				
noA-	0.9224	0.60	LiOH	73 días	HSAL
N-1	0.5000	0.25	NH4OH	90 días	HSAL
N-2	0.5000	0.50	NH4OH	90 días	HSAL
N-3	0.5000	0.80	NH4OH	90 días	HSAL
R-1	0.3750	0.25	NH4OH	144 días	HSAL
R-2	0.3750	0.50	NH4OH	144 días	HSAL
R-3	0.3750	0.80	NH4OH	144 días	HSAL

* Todas las experiencias se llevaron a cabo a temperatura ambiente, y el volumen final fue de 200 cc en todos los casos. excepto en la serie C en la que Vo = 150 cc.

HSAL = Cd2(PTS)(OH)3 HDO = Cd(OH)2

En todas las experiencias llevadas a cabo con cadmio, el envejecimiento tuvo lugar a temperatura ambiente.

Durante el período de envejecimiento la agitación, para alcanzar el equilibrio, fue continuada, y una vez finalizado aquel, la separación del precipitado de sus aguas madres se realizó por centrifugación.

Las aguas madres se analizaron inmediatamente, y los sólidos se lavaron con agua destilada y etanol, intensificando los lavados en los casos en los que, debido a la elevada concentración, pudiera producirse la precipitación simultánea de p-toluensulfonato sódico con la hidroxisal, o incluso, en ocasiones -como en el caso de la serie A- la aparición de p-toluensulfonato de cadmio impurificando el precipitado.

Los sólidos se secaron -como en el caso de las hidroxisales de cobalto (II) y de níquel (II)- a vacío sobre cloruro cálcico hasta pesada constante, y fue entonces cuando se analizaron y caracterizaron por las diversas técnicas que ya hemos enumerado (Capítulo III).

V. 3- b.- DIFRACCION DE RAYOS X.

I.- RESULTADOS.

Todas las muestras obtenidas se identificaron mediante difracción de Rayos X. Los resultados obtenidos para cada serie se detallan a continuación, siguiendo el orden que figura en la tabla V-20.

*- SERIE A. $n_0 = 0.992$ N. Agente hidrolizante: NaOH.

Para valores del grado de hidrólisis comprendidos entre $\alpha = 0.3024$ y $\alpha = 0.7026$, precipita el hidroxip-toluensulfonato de cadmio como fase pura. En $\alpha = 0.7560$ aparece $\text{Cd}(\text{OH})_2$ impurificando la hidroxisal. La proporción de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ va aumentando en el en el precipitado, hasta que, en $\alpha = 0.9072$, el sólido está constituido únicamente por hidróxido de cadmio

(ASTM 13-226).

*- SERIE B. $n_o = 0.2525$ N. Agente hidrolizante: NaOH.

Los difractogramas obtenidos son análogos a los de la serie A. Se encuentra el mismo diagrama -el correspondiente a la hidroxisal- para valores de α comprendidos entre 0.2469 y 0.6053. El hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 se encuentra impurificado con $Cd(OH)_2$ en $\alpha = 0.7078$. Se observa que al disminuir la concentración n_o , el margen de formación de la hidroxisal se reduce también.

*- SERIE C. $n_o = 0.51$ N. Agente hidrolizante: NaOH.

La hidroxisal se obtuvo como fase única, en esta ocasión hasta un valor del grado de hidrólisis $\alpha = 0.6862$, y en $\alpha = 0.7352$ aparece hidróxido impurificando la hidroxisal. El valor de α_{limite} es, como se esperaba en estas condiciones, intermedio entre los de las series precipitadas con anterioridad.

*- SERIE D. $n_o(Cd^{2+}) = 0.69$ N, $n_o(p-TS^-) = 0.92$ N. Agente hidrolizante: LiOH.

En las experiencias realizadas ($\alpha = 0.25$; $\alpha = 0.5$; $\alpha = 0.75$) el sólido obtenido es la hidroxisal pura, pero fue necesario un lavado más enérgico para eliminar el p-toluensulfonato sódico en los sólidos.

*- SERIE E. $n_o' = 0.68$ N. Inversa. Agente hidrolizante: Acido p-toluensulfónico.

En esta serie el hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 se presenta como impureza del hidróxido en $\alpha' = 0.429$ ($\alpha = 0.571$), y a partir de $\alpha' = 0.536$ ($\alpha = 0.464$) y hasta $\alpha' = 0.858$ ($\alpha = 0.1418$) precipita la hidroxisal como fase única. Su rango de existencia es, en estas condiciones, mucho menor que en las experiencias en las que la hidrólisis se llevó a cabo con hidróxidos alcalinos.

*- SERIE I. $n_o' = 0.48$ N. Inversa. Agente hidrolizante: Acido p-toluensulfónico.

En esta serie inversa, el hidróxido inicial no evoluciona a hidroxisal hasta un valor $\alpha' = 0.411$ ($\alpha = 0.589$), momento en el cual empieza a haber mezcla de $Cd(OH)_2$ con la hidroxisal obtenida en los casos anteriores. A partir de $\alpha' = 0.514$ ($\alpha = 0.486$) se encuentra la sal básica pura hasta el último punto de la serie $\alpha' = 0.822$, ($\alpha = 0.178$).

*- EXPERIENCIAS N Y R. Agente hidrolizante: Hidróxido amónico.

Los valores de α empleados fueron en ambos casos $\alpha = 0.25$; $\alpha = 0.50$; $\alpha = 0.80$. La única diferencia entre ellos es la concentración de p-toluensulfonato de cadmio. En las experiencias N, $n_o = 0.50$ N, y en las R, $n_o = 0.375$.

En ellas la evolución de los precipitados es análoga:

- $\alpha = 0.25$. El diagrama de Rayos X obtenido es idéntico al de la hidroxisal aislada en todas las experiencias anteriores.

- $\alpha = 0.50$. El hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 aislado en otras ocasiones, se encuentra aquí mezclado con otra fase cristalina a la que llamaremos fase β .

- $\alpha = 0.80$. La fase β se encuentra impurificada por el hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1, obtenido en las experiencias anteriores, que desaparece en el espectro de difracción de Rayos X de este punto.

II.- ASIGNACION DE INDICES.

El espectro de difracción de Rayos X del hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 se ha obtenido por el método del polvo. Se añadió silicio como patrón interno con objeto de corregir los valores de los espaciados medidos en el diagrama, respecto a los de dicho patrón.

El análisis de las reflexiones observadas con un programa de cálculo (80), permitió deducir la simetría del compuesto, del sistema monoclinico. Los parámetros reticulares calculados, una

TABLA V-21.- ESPACIADOS, INTENSIDADES Y ASIGNACION DE
INDICES DEL HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE
CADMIO 3/1.

$d_{obs.} (\text{\AA})$	$d_{calc.} (\text{\AA})$	I/I_0	$h k l$
17.3130	17.3017	30	0 1 0
15.0690	15.0430	100	1 0 0
8.5880	8.6354	10	0 2 0
7.5251	7.5156	85	2 0 0
5.3490	5.3508	20	-1 0 1
5.1110	5.1111	32	-1 1 1
	5.0104		3 0 0
4.8080	4.8120	10	3 1 0
4.7070	4.7050	10	1 1 1
4.5980	4.5950	15	0 2 1
4.3203	4.3179	10	0 4 0
4.2500	4.2557	40	1 2 1
4.0130	4.0121	8	2 1 1
3.9170	3.9194	20	-1 3 1
3.7540	3.7578	35	4 0 0
3.4590	3.4537	10	0 5 0
3.3750	3.3791	10	0 4 1
3.2490	3.2555	10	-4 1 1
3.0120	3.0062	45	5 0 0
2.9540	2.9583	25	3 3 1
2.8800	2.8780	32	0 6 0
2.8440	2.8439	10	3 5 0
2.7667	2.7656	22	-5 1 1
2.7420	2.7388	5	-1 0 2
2.6740	2.6754	12	-2 0 2
2.5061	2.5052	20	6 0 0
2.4810	2.4808	13	1 6 1
2.4510	2.4549	8	0 3 2
2.3860	2.3837	8	-6 1 1
2.3260	2.3241	7	-3 3 2
2.2860	2.2852	11	4 6 0
2.2480	2.2462	7	0 7 1
2.2035	2.2048	18	3 6 1
2.1630	2.1621	5	6 0 1
	2.1473		7 0 0
2.1290	2.1278	18	2 4 2
2.0530	2.0521	12	4 1 2
2.0100	2.0100	6	4 2 2
1.9990	2.0005	8	3 4 2
1.9470	1.9453	24	4 3 2
1.8794	1.8789	10	8 0 0
1.8570	1.8579	10	-8 0 1
1.8300	1.8299	10	3 8 1
1.8080	1.8081	4	-2 1 3

Tolerancia en $2\theta = 0.01$

$a = 15.1815(2) \text{ \AA}$
 $b = 17.7217(4) \text{ \AA}$
 $c = 5.4822(1) \text{ \AA}$
 $V = 1423.30(7) \text{ \AA}^3$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta = 98.065(18)$
 $z = 3$

TABLA V-21b.- LECTURA DEL DIAGRAMA DE RAYOS X DE LA FASE β
DEL HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE CADMIO.

$d_{obs.} (\text{\AA})$	I/I_0
19.2090	100
9.5604	30
6.4168	20
4.0492	20
3.6851	15
3.1754	15
2.8400	30
2.8182	20

vez refinados por mínimos cuadrados (81), toman los siguientes valores:

$$\begin{aligned} a &= 15.1815(2) \text{ \AA} \\ b &= 17.2717(4) \text{ \AA} \\ c &= 5.4822(1) \text{ \AA} \\ \beta &= 98^\circ 3' 54'' \end{aligned}$$

En la tabla V-21 figuran los espaciados experimentales, junto a las intensidades relativas observadas, así como la asignación de los índices de Miller correspondientes a dichas reflexiones y los valores de los espaciados calculados.

El volumen de la celda unidad tiene un valor de $1423.30(7) \text{ \AA}^3$. En consecuencia, teniendo en cuenta el valor de la densidad, determinada experimentalmente -mediante picnometría (79) empleando n-butanol como agente dispersante- $d = 1.765 \text{ g/cc}$ a 20°C , se obtiene un número de pesos fórmula por celdilla unidad $z = 3$.

Para la fase cristalina β no ha podido hacerse la asignación de índices ya que, para elegir adecuadamente la celda unidad correspondiente es necesario conocer la densidad. El valor de ésta no pudo determinarse para la modificación β , porque no se obtuvo completamente pura en ninguna experiencia. La tabla V-21b recoge los espaciados y las intensidades observadas correspondientes a la fase β .

Si se comparan los espectros de difracción de Rayos X del hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 y de la fase cristalina β (Tablas V-21 y V-21b respectivamente) se observa que algunas líneas desaparecen, pero las que se mantienen se desplazan a espaciados menores conservando la relación de intensidades.

V. 3- c.- ANALISIS QUIMICO.

I.- SOLIDOS.

Los análisis de cadmio (II) en las muestras, se realizaron según se ha indicado en el capítulo III.

El contenido de carbono e hidrógeno se determinó en los puntos más significativos, en los cuales no se había detectado la presencia de hidróxido de cadmio.

La hidroxisal obtenida se ajusta a la fórmula $\text{Cd}_2(\text{p-TS})(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El porcentaje de agua se calcula por diferencia a 100 con el resto de los componentes. Las diferencias en el contenido de agua son pequeñas. En la tabla V-22 se muestran los resultados analíticos obtenidos. En ella puede verse que el contenido de agua de la mayor parte de las muestras es equivalente a dos moléculas.

En los análisis mostrados en la tabla V-22 puede observarse la concordancia de los resultados en todas las series, incluso en las muestras que se obtuvieron por hidrólisis amoniacal, aunque éstas presenten un diagrama de Rayos X diferente.

Este es uno de los motivos por los que consideramos que el compuesto que coprecipita en las experiencias N ($\alpha = 0.50$ y $\alpha = 0.80$) y R ($\alpha = 0.50$ y $\alpha = 0.80$) junto al hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 es una modificación alotrópica de este, y no otra sal básica.

Si se tratara de otra hidroxisal, o mezcla de la 3/1 con otra, los resultados analíticos del sólido se desviarían de la estequiometría propuesta, hecho que -como se ve en la tabla V-22- no ocurre, únicamente varía el contenido de agua.

II.- AGUAS MADRES.

En primer lugar, en todas las series precipitadas, se midió el pH de las aguas madres, en las condiciones especificadas en III.1.

En la representación de los valores de pH frente a α se observa que la variación de pH es muy pequeña mientras se está

TABLA V-22.- RESULTADOS DEL ANALISIS DE SOLIDOS. Cd₂(P-TS)(OH)3.2H₂O.

MUESTRA	%P-TS	% Cd	P	q	r	nH ₂ O
A-1	34.85	46.78	2.00	0.97	3.03	2.04
A-2	35.58	46.22	2.00	1.01	2.99	2.09
A-3	34.79	46.24	2.00	0.98	3.02	2.28
A-4	34.26	46.50	2.00	0.97	3.03	2.30
A-5	32.60	49.10	2.00	0.87	3.13	1.91
B-1	35.74	47.10	1.99	0.99	3.00	1.71
B-2	37.56	45.00	2.00	1.09	2.91	2.09
B-3	38.90	44.40	2.00	1.12	2.88	2.00
B-4	31.44	44.36	2.00	0.94	3.06	3.91
C-1	37.39	47.28	2.00	1.03	2.97	1.25
C-2	43.22	43.56	2.00	1.30	2.70	1.24
C-3	37.03	46.48	2.00	1.04	2.96	1.99
C-4	35.76	43.81	2.00	1.07	2.93	3.04
C-5	40.63	42.31	2.00	1.26	2.74	2.45
D-1	37.07	45.19	1.99	1.07	2.92	2.14
D-2	38.00	45.71	2.00	1.09	2.91	1.70
D-3	39.94	42.79	1.99	1.22	2.78	2.40

TABLA V-22.- CONTINUACION.

MUESTRA	%P-TS	%Cd	P	q	F	NH ₂ O
E-5	33.81	47.29	1.99	0.94	3.06	2.10
E-6	30.71	47.33	2.00	0.85	3.14	2.70
E-7	37.47	45.41	2.00	1.08	2.92	2.13
E-8	36.62	45.95	2.00	1.04	2.96	1.95
I-6	34.17	51.44	2.00	0.87	3.13	1.44
I-7	33.42	52.24	2.00	0.84	3.16	0.88
I-8	39.72	46.65	2.00	1.12	2.88	1.86
I-9	44.64	44.07	2.00	1.32	2.68	1.34
N-1	39.06	41.53	2.00	1.23	2.77	3.22
N-2	31.93	43.30	2.00	0.97	3.03	2.10
N-3	34.32	45.13	2.00	0.99	3.01	2.80
R-1	35.42	49.03	2.00	0.95	3.05	1.00
R-2	28.77	53.57	2.00	0.71	3.29	1.00
R-3	37.66	46.41	2.00	1.06	2.94	1.51
TEORICO	35.44	46.54	2.00	1.00	3.00	2.00

formando la hidroxisal, y ésta precipita cuando el pH de la solución es próximo a siete. Luego el pH aumenta bruscamente cuando se produce la evolución de hidroxisal a hidróxido. En la figura V-14 se muestra, a modo de ejemplo, la evolución del pH frente a α correspondiente a la serie B.

A continuación se procedió al análisis de cadmio (II) y p-toluensulfonato de la forma indicada en el capítulo III para soluciones.

En el apartado II.2-a se explicó la relación existente entre las aguas madres y la estequiometría de la hidroxisal formada, y cómo con las ecuaciones deducidas de forma teórica se puede dilucidar cual es la composición del precipitado obtenido aún cuando no se hayan realizado los análisis del sólido.

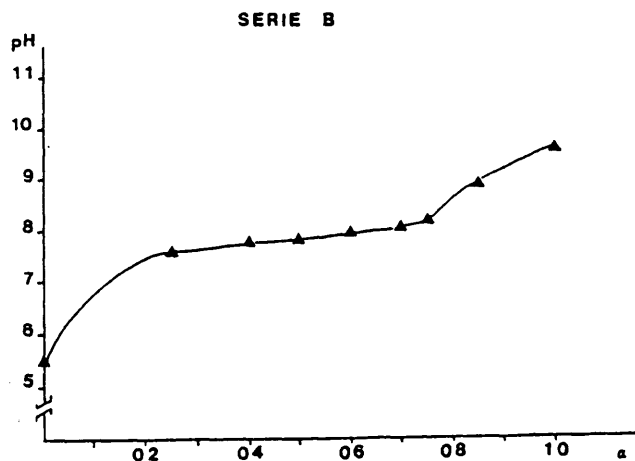


Figura V-14.- Valores de pH de equilibrio en la serie B.

Cuando para preparar hidroxisales se parte de una solución de sal neutra, las ecuaciones que se emplean como referencia para contrastar los resultados analíticos, son:

$$C_M = \frac{1}{2}n_o [1 - 2(p/r)\alpha]$$

$$C_A = n_o [1 - (p/r)\alpha]$$

para una sal básica de fórmula general $M_pA_q(OH)_x$.

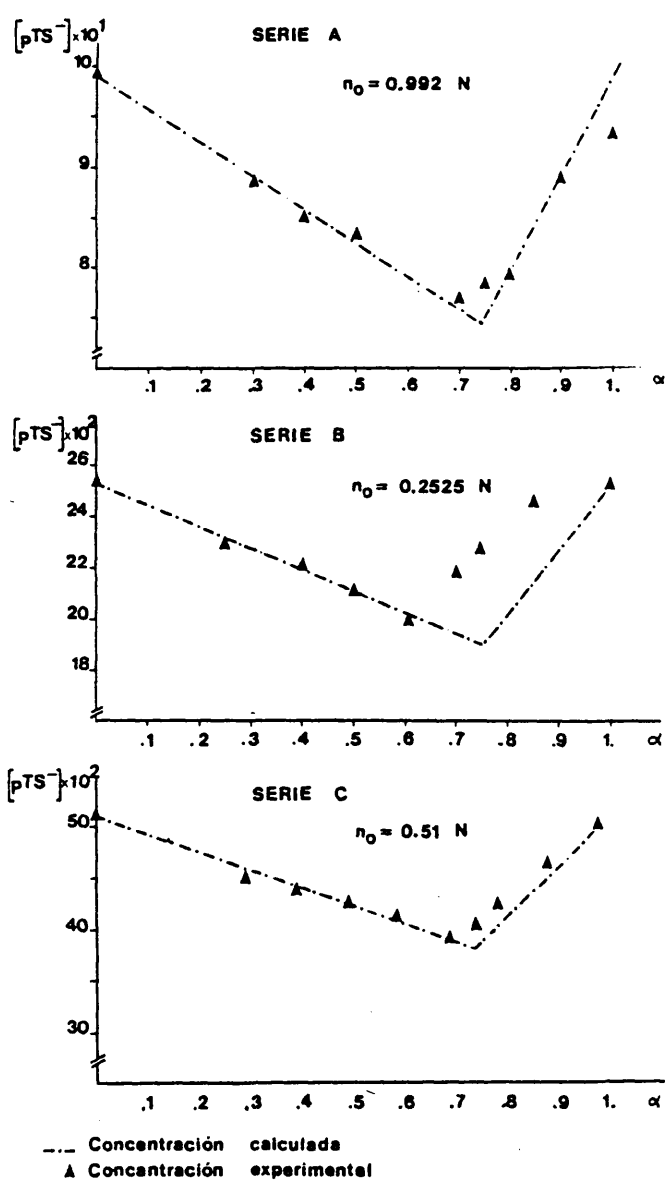


Figura V-15.- Evolución de la concentración de anión. Series directas.

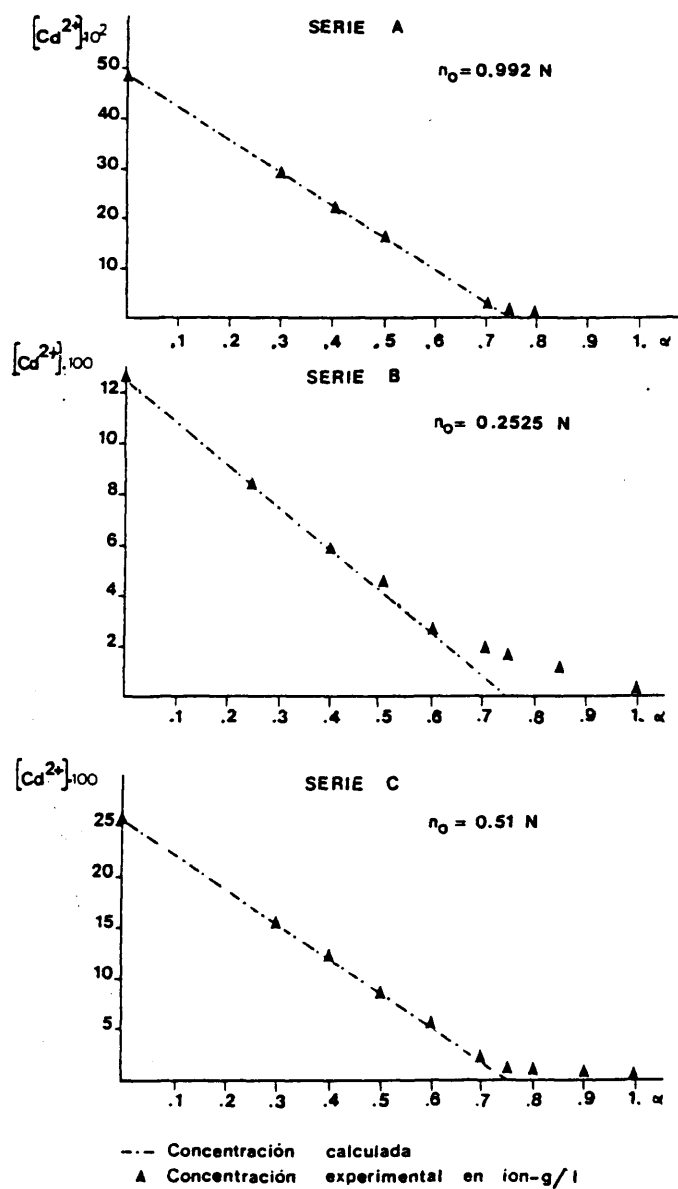


Figura V-16.- Evolución de la concentración de Cadmio. Series directas.

Al representar la variación de la concentración de anión frente a α , se observa un claro mínimo -Figura V-15- para valores de α próximos a 0.75. Dependiendo de la concentración, el mínimo se desplaza hacia valores de α menores al disminuir n_0 . A este hecho se hizo referencia al exponer los resultados de Rayos X (V.3-b).

Asimismo, en esa zona la concentración de catión tiende asintoticamente a cero. Si $C_{\alpha} = 0$, esto quiere decir que:

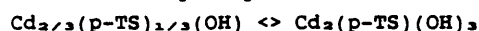
$$1 - 2(p/r)\alpha = 0$$

$$p/r = 1/(2\alpha) = 2/3$$

Además debe cumplirse que $2p = q + r$ y por tanto:

$$q/r = p/r - 1 = 1/3$$

con lo cual la hidroxisal precipitada es :



Como se ve en las figuras V-15 y V-16 (Concentraciones de anión y catión de las series A, B, y C respectivamente), los valores experimentales son muy próximos a los calculados, aunque el α límite de precipitación de la hidroxisal -esto es, el mínimo de la curva de la concentración de anión- es más próximo a $\alpha = 0.75$ a medida que aumenta la concentración n_0 , lo cual es lógico, ya que el hidróxido de cadmio coprecipita con la hidroxisal tanto más difícilmente cuanto mayor sea la concentración de p-toluensulfonato de cadmio presente en la disolución.

A partir del momento en el cual empieza a precipitar el hidróxido, y debido a que los OH^- añadidos se emplean en aumentar el pH y no en formar hidroxisal, el anión se libera del precipitado; su concentración aumenta de manera lineal, y la ecuación empleada en esta zona como referencia es:

$$C_{\alpha} = [A^-]_{\alpha=1} + [\alpha - \alpha_1]n_0$$

En las figuras V-15 y V-16 están representados los valores experimentales de las concentraciones de cadmio (II) y

TABLA V-23.- RESULTADOS ANALITICOS Y CALCULADOS PARA LAS AGUAS MADRES DE LAS SERIES DIRECTAS DE CADMIO.

MUESTRA	[Cd ²⁺] mol/l		[p-TS] mol/l	
	exper.	calc.	exper.	calc.
A-1	0.2900	0.2960	0.8880	0.8920
A-2	0.2238	0.2293	0.8491	0.8586
A-3	0.1638	0.1626	0.8341	0.8253
A-4	0.0301	0.0293	0.7733	0.7586
A-5	0.0041	0.7800	0.7400
A-6	0.0035	0.7975	0.7999
A-7	0.8900	0.8992
A-8	0.9340	0.9920
B-1	0.0846	0.0842	0.2316	0.2315
B-2	0.0593	0.0589	0.2204	0.2188
B-3	0.0450	0.0422	0.2112	0.2105
B-4	0.0273	0.0252	0.2075	0.2020
B-5	0.0198	0.0085	0.2183	0.1936
B-6	0.0181	0.2275	0.1894
B-7	0.0154	0.2471	0.2145
B-8	0.0010	0.2525	0.2500
C-1	0.1550	0.1550	0.4450	0.4600
C-2	0.1227	0.1217	0.4350	0.4430
C-3	0.0883	0.0883	0.4280	0.4266
C-4	0.0550	0.0550	0.4133	0.4100
C-5	0.0220	0.3983	0.3933
C-6	0.0112	0.4016	0.3850
C-7	0.0094	0.4200	0.3999
C-8	0.0080	0.4633	0.4499
C-9	0.0027	0.4983	0.5000
D-1	0.2166	0.2071	0.8690	0.8531
D-2	0.1693	0.1607	0.8260	0.8299
D-3	0.0783	0.0693	0.8116	0.7842

p-toluensulfonato comparados con los obtenidos a partir de las ecuaciones, en las que se han sustituido p , q , y r por los valores correspondientes a la estequiometría 3/1 propuesta. Como se ve en la tabla V-23 el grado de ajuste es bueno.

En el caso de hidrólisis inversa, esto es, cuando se ataca una suspensión de hidróxido de cadmio con ácido p-toluensulfónico, el proceso, como se ha visto anteriormente, varía.

En estas circunstancias, en el supuesto de que se formaran dos hidroxisales, únicamente precipitaría la menos básica, ya que, la baja solubilidad del hidróxido del que se parte, hace que la concentración de cadmio en solución no sea lo suficientemente grande como para que pueda alcanzarse el producto de solubilidad de la hidroxisal hasta valores de α' muy altos (α relativamente bajos).

En el caso límite, podría recorrerse todo el rango de existencia de dicha sal básica sin que ésta precipitara, obteniéndose de esta forma la hidroxisal menos básica. Sin embargo, en nuestro caso, el precipitado se identificó como hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 dihidratado.

No fue posible dar lugar a la hipotética formación de un hidroxip-toluensulfonato de cadmio de estequiometría 1/1 (como ocurre en el caso de los sulfatos, (65)) sino que lo que ocurre es que precipita la 3/1, aunque su rango de existencia es menor.

Es necesario disolver una gran cantidad de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ con ácido p-toluensulfónico para que empiece a precipitar la hidroxisal. El valor de α_1 ($1 - \alpha'$) no es 0.75, sino próximo a $\alpha = 0.60$, como ocurrió en la serie directa más diluida.

En la gráfica V-17 se observa que, la curva no tiene la misma forma que la propuesta en II. 2- d. Esto puede ser debido al pequeño rango de α' en el que precipita la hidroxip-

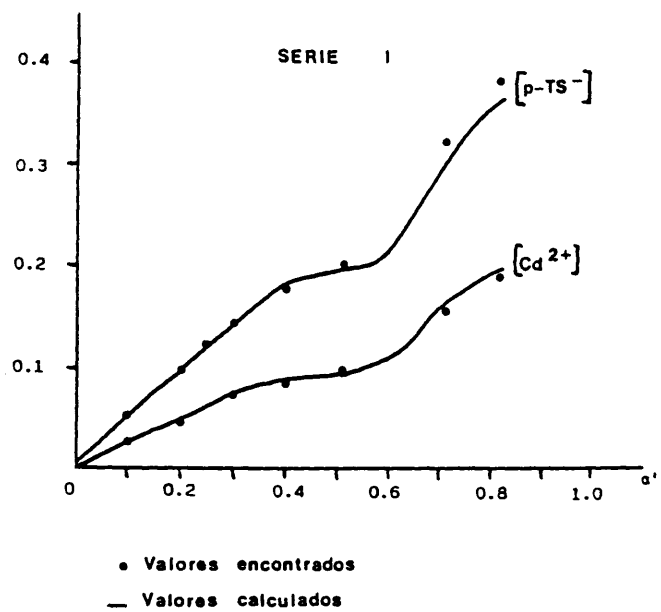
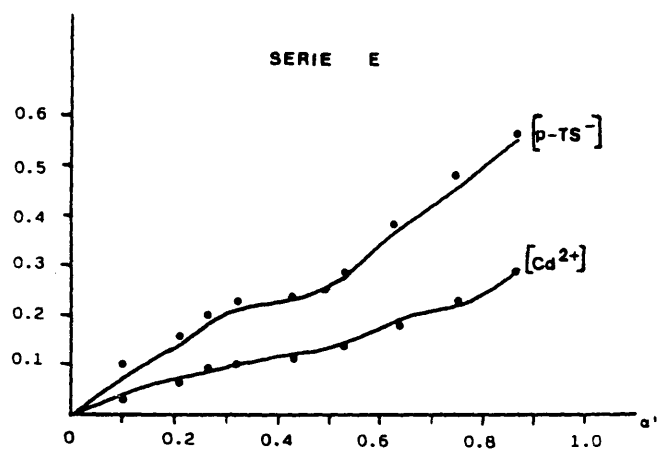


Figura V-17 Concentraciones en las aguas madres de las series inversas.

TABLA V-24.- RESULTADOS ANALITICOS Y CALCULADOS PARA LAS AGUAS MADRES DE LAS SERIES INVERSAS.

MUESTRA	% HIDROXISAL	% HIDROXIDO	Cd ²⁺ exp.	Cd ²⁺ calc.	p-TS- exp.	p-TS- calc.
E-1		100	0.0306	0.0364	0.1085	0.0728
E-2		100	0.0656	0.0729	0.1607	0.1458
E-3		100	0.0836	0.0911	0.2035	0.1823
E-4	10	90	0.1006	0.1094	0.2347	0.2188
E-5	40	60	0.1116	0.1199	0.2428	0.2399
E-6	80	20	0.1403	0.1403	0.2924	0.2806
E-7	90	10	0.1923	0.1824	0.3967	0.3648
E-8	100		0.2333	0.2270	0.4847	0.4541
E-9	100		0.2825	0.2757	0.5650	0.5544
I-1		100	0.0240	0.0246	0.0538	0.0493
I-2		100	0.0475	0.0493	0.0995	0.0986
I-3		100	0.0593	0.0616	0.1244	0.1232
I-4		100	0.0723	0.0739	0.1472	0.1479
I-5	20	80	0.0843	0.0898	0.1756	0.1783
I-6	30	70	0.0993	0.0961	0.2031	0.1920
I-7	100		0.1662	0.1501	0.3209	0.3002
I-8	100		0.1980	0.1830	0.3836	0.3660

La composición del precipitado se determinó mediante difracción de Rayos X, empleando mezclas patrón.
Las concentraciones están expresadas en moles/litro.

sal pura en estas condiciones. Los valores con los que se comparan los resultados analíticos son los calculados teniendo en cuenta, en cada caso, la proporción de la mezcla hidroxisal-hidróxido encontrada por difracción de Rayos X.

En la tabla V-24 se muestran los valores encontrados y, los calculados, teniendo en cuenta los porcentajes de la mezcla hidroxisal-hidróxido obtenidos para cada punto.

La bibliografía recoge la existencia de sales básicas de cadmio (II) -con aniones procedentes de ácidos inorgánicos fuertes- del tipo $\text{CdA}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ (A^- = Anión), esto es, de estequiometría 1/1 (61), (65), (66), (67).

Este fue el motivo de programar la experiencia D, en la cual, se añadió a la disolución de partida exceso de anión p-toluensulfonato, en forma de sal sódica.

Una sal básica con menor contenido de grupos OH^- (menos básica) tiene un mayor contenido porcentual de anión; el añadir un exceso de éste a la disolución inicial, tiene como finalidad enriquecer la mezcla y favorecer la formación de una hidroxisal menos básica.

Las ecuaciones que relacionan las concentraciones en aguas madres con el precipitado son para este caso:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{1}{2} n_o (\text{Cd}^{2+}) [1 - 2(p/r)\alpha] \quad [\text{I}]$$

$$[\text{p-TS}^-] = n_o (\text{p-TS}^-) [1 - (p/r)\alpha] \quad [\text{II}]$$

análogas a las deducidas en la precipitación directa, sin más que tener en cuenta que en [II], n_o es la concentración total de anión, suma del p-toluensulfonato aportado por la sal de cadmio y del correspondiente a la sal sódica.

Como puede verse en la tabla adjunta, las concentraciones experimentales son perfectamente acordes con las calculadas para una hidroxisal 3/1 y no para 1/1 que era nuestro propósito.

PUNTOS D.- $n_{\infty}(\text{Cd}^{2+}) = 0.69 \text{ N}$, $n_{\infty}(\text{p-TS}^-) = 0.92 \text{ N}$

α	$[\text{Cd}^{2+}]_{\infty}$	$[\text{Cd}^{2+}]_{\infty}$	$[\text{Cd}^{2+}]_{\infty}$	$[\text{pTS}^-]_{\infty}$	$[\text{pTS}^-]_{\infty}$	$[\text{pTS}^-]_{\infty}$
		1/1	3/1		1/1	3/1
0.30	0.216	0.138	0.207	0.862	0.645	0.853
0.40	0.169	0.069	0.160	0.826	0.645	0.853
0.60	0.078	...	0.069	0.811	0.553	0.784

Podemos concluir este estudio de las aguas madres asegurando que, en las condiciones en las que hemos trabajado, se forma siempre como único compuesto $\text{Cd}_2(\text{p-TS})(\text{OH})_2$.

Los resultados de aguas madres son concordantes con los calculados a partir del estudio del proceso, por lo que podemos predecir la composición del precipitado, incluso antes de analizarlo.

Finalmente, como en los casos anteriores, a partir de los datos experimentales del análisis de aguas madres, podemos calcular el producto de solubilidad de la hidroxisal.

Estos cálculos se han hecho utilizando la aproximación de Davies y considerando que en las condiciones de trabajo no se forman complejos en las aguas madres. (Hemos prescindido, aquí, de las experiencias realizadas con hidróxido amónico).

Todos los resultados obtenidos aplicando esta aproximación para los factores de actividad en la expresión:

$$S = [\text{Cd}^{2+}] \cdot f_{\text{Cd}^{2+}} \cdot [\text{p-TS}^-]^{1/2} \cdot [f_{\text{p-TS}^-}]^{1/2} \cdot [\text{OH}^-]^{3/2} \cdot [f_{\text{OH}^-}]^{3/2}$$

figuran en la tabla V-25, y el valor medio resultante de las series B, C, E, I, es:

$$S = 7.70 \times 10^{-13}$$

A partir del producto de solubilidad se calculó la variación de energía libre de la reacción de precipitación. Para este

TABLA V-25.- PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DEL $\text{Cd}_2(\text{p-TS})(\text{OH})_3$, CALCULADO PARA CADA EXPERIENCIA.

MUESTRA	$[\text{Cd}^{2+}]$	$[\text{p-TS}^-]$	$[\text{OH}^-]$	I	$-\log f_{\text{Cd}^{2+}}$	$-\log f_{\text{A}^-}$	S
A-1	0.2900	0.8880	$2.18 \cdot 10^{-7}$	1.1730	0.5807	0.5807	6.19×10^{-12}
A-2	0.2238	0.8491	$2.39 \cdot 10^{-7}$	1.0700	0.5995	0.1490	5.10×10^{-12}
A-3	0.1638	0.8341	$3.80 \cdot 10^{-7}$	0.9930	0.6118	0.1513	7.18×10^{-12}
A-4	0.0301	0.7730	$3.01 \cdot 10^{-7}$	0.7960	0.6358	0.1590	8.45×10^{-13}
B-1	0.0846	0.2316	$4.46 \cdot 10^{-7}$	0.3163	0.6040	0.1510	2.53×10^{-12}
B-2	0.0593	0.2204	$6.31 \cdot 10^{-7}$	0.2796	0.5903	0.1476	1.57×10^{-12}
B-3	0.0430	0.2112	$6.31 \cdot 10^{-7}$	0.2542	0.5789	0.1447	9.97×10^{-13}
B-4	0.0273	0.2075	$8.91 \cdot 10^{-7}$	0.2348	0.5688	0.1422	8.71×10^{-13}
B-5	0.0198	0.2183	$1.05 \cdot 10^{-6}$	0.2381	0.5706	0.1426	6.82×10^{-13}
C-1	0.1550	0.4450	$9.55 \cdot 10^{-8}$	0.6075	0.6440	0.1610	5.72×10^{-13}
C-2	0.3921	0.4350	$1.04 \cdot 10^{-7}$	0.5628	0.6436	0.1610	5.16×10^{-13}
C-3	0.0883	0.4280	$5.24 \cdot 10^{-8}$	0.5155	0.6410	0.1600	1.31×10^{-13}
C-4	0.0550	0.4133	$6.60 \cdot 10^{-8}$	0.4665	0.6363	0.1590	2.14×10^{-13}
C-5	0.0200	0.3983	$3.98 \cdot 10^{-7}$	0.4181	0.6292	0.1570	6.82×10^{-13}

TABLA V-25.- CONTINUACION.

MUESTRA	[Cd ²⁺]	[p-TS ⁻]	[OH ⁻]	I	-log fCd ²⁺	-log fA ⁻	S
D-1	0.2166	0.8690	3.16.10 ⁻⁸	0.9710	0.6150	0.1530	2.30 x 10 ⁻¹³
D-2	0.1693	0.8260	3.16.10 ⁻⁸	0.8900	0.6259	0.1560	1.70 x 10 ⁻¹³
D-3	0.0783	0.8116	3.16.10 ⁻⁸	0.7690	0.6380	0.1590	0.76 x 10 ⁻¹³
E-5	0.1116	0.2428	3.16.10 ⁻⁸	0.3446	0.6127	0.1532	6.56 x 10 ⁻¹⁴
E-6	0.1403	0.2924	2.51.10 ⁻⁸	0.4268	0.6307	0.1577	5.89 x 10 ⁻¹⁴
E-7	0.1923	0.3967	1.99.10 ⁻⁸	0.5825	0.6443	0.1610	6.41 x 10 ⁻¹⁴
E-8	0.2333	0.4847	1.99.10 ⁻⁸	0.7089	0.6420	0.1605	8.65 x 10 ⁻¹⁴
E-9	0.2825	0.5650	1.58.10 ⁻⁸	0.8475	0.6308	0.1577	8.24 x 10 ⁻¹⁴
I-4	0.0723	0.1472	1.38.10 ⁻⁷	0.2182	0.1398	0.5593	3.33 x 10 ⁻¹³
I-5	0.0843	0.1756	1.38.10 ⁻⁷	0.2564	0.1449	0.5799	4.02 x 10 ⁻¹³
I-6	0.0993	0.2031	1.38.10 ⁻⁷	0.3001	0.1496	0.5984	4.86 x 10 ⁻¹³
I-7	0.1662	0.3209	1.20.10 ⁻⁷	0.4928	0.1597	0.6391	7.45 x 10 ⁻¹³
I-8	0.1980	0.3836	1.17.10 ⁻⁷	0.5878	0.1610	0.6442	9.24 x 10 ⁻¹³

$$S = [Cd^{2+}] \cdot [p-TS^{-}]^{1/2} \cdot [OH^{-}]^{3/2} \cdot fCd^{2+} \cdot [fp-TS]^{1/2}$$

Aproximación de Davies: $\log f_i = -A z_i^2 \left\{ \left(\frac{I}{I^{\frac{1}{2}}} + 1 \right) \right\} - 0.2I$, siendo $A = 0.509$

cálculo se ha utilizado el valor medio del producto de solubilidad correspondiente a la serie B, que por ser la más diluída es la que mejor se ajusta a los límites de la aproximación de Davies para factores de actividad.

Así, a 25°C, $\Delta G^\circ = -68.21 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

V. 3- d.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Con objeto de estudiar la semejanza del hidroxip-toluensulfonato de cadmio con el $\text{Cd(p-TS)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se ha realizado el espectro de absorción en la zona del infrarrojo.

El espectro, que es el que se muestra en la figura V-18a, presenta bandas análogas a las de la sal neutra.

Hay que hacer una excepción con las bandas que aparecen a 3586, 3556 y, 3384 cm^{-1} que se asignan a tensiones de enlace de los grupos OH^- no asociados. Podemos proponer, ya que los grupos hidroxilo del $\text{Cd}_2(\text{p-TS})(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vibran a diferentes frecuencias, que sus posiciones en la red no son equivalentes.

En la tabla V-26 aparecen las frecuencias de vibración observadas, comparadas con las del p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado y las asignaciones encontradas (23), (89), (90).

Las bandas que aparecen en la zona baja del espectro se pueden asignar a deformaciones del anillo bencénico. Se caracterizan por su débil intensidad.

Se registra, asimismo, la vibración de enlace S-C a 694 cm^{-1} y las deformaciones del grupo SO_3 en la región de 600 cm^{-1} .

Entre 1100 y 1200 cm^{-1} aparecen las tensiones de los enlaces del grupo sulfónico, son de gran intensidad. En este caso hay dos bandas, una de las cuales aparece -como se indica en la

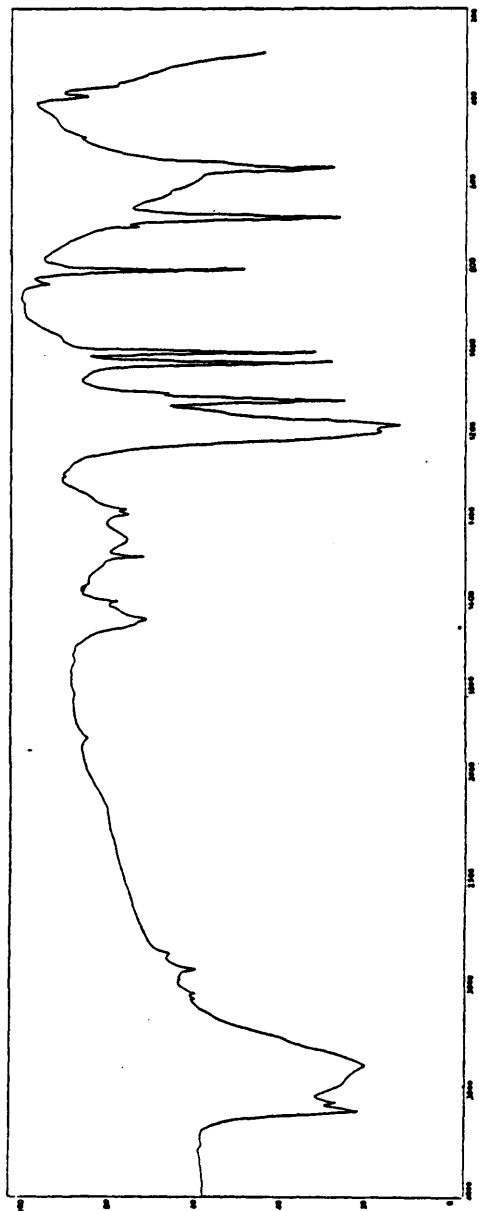


Figura V-18A.- Espectro infrarrojo del hidroxip-toluenosulfonato de cadmio 3/1 dihidratado. Fase α

TABLA V-26.- ESPECTRO INFRARROJO DE $\text{Cd}_2(\text{p-TS})(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
COMPARADO CON EL DE $\text{Cd}(\text{pTS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$\nu (\text{cm}^{-1})$ $\text{Cd}_2(\text{pTS})(\text{OH})_3$	$\nu (\text{cm}^{-1})$ $\text{Cd}(\text{pTS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ASIGNACION
	300(d)	} Vibraciones y deformaciones de esqueleto.
	333(d)	
	372(d)	
400(d)	395(d)	
	494(d)	Def. sim. SO_3
	560(m)	Def. asim. SO_3
573(m)	570(m)	($\text{C}_{3v} + \text{C}_\infty$)
694(m)	700(m)	Tensión C-S
810(m)	815(m)	} Vibraciones y deformaciones de esqueleto.
1015(f)	1015(f)	
1041(f)	1041(f)	
1131(f)	1130(f)	
	1130(f)	Tensión sim. SO_3
	1170(h)	} Tensión asimétrica del SO_3
1194(f)	1193(f)	
	1209(h)	
	1242(m)	
	1302(d)	($\text{C}_{3v} + \text{C}_\infty$)
1386(d)	1386(d)	Def. CH_3
1398(d)	1390(d)	} Vibraciones debidas al sistema de dobles enlaces conjugados.
1450(d)	1450(d)	
1497(d)	1499(d)	
	1580(h)	
	1600(h)	} Def. (HOH)
1644(d)	1623(f)	
	2410(d)	Armónicos
2850(d)	2850(d)	Tens. sim.(CH) sat.
2926(d)	2921(d)	Tens. asim.(CH) sat.
3020(h)	2930(d)	Tens. (CH)aromáticos
	3518(f)	} Tens. OH asociados.
3384(f)	3622(h)	
	3665(h)	
3556(f)		} Tensión OH no asociados
3586(f)		

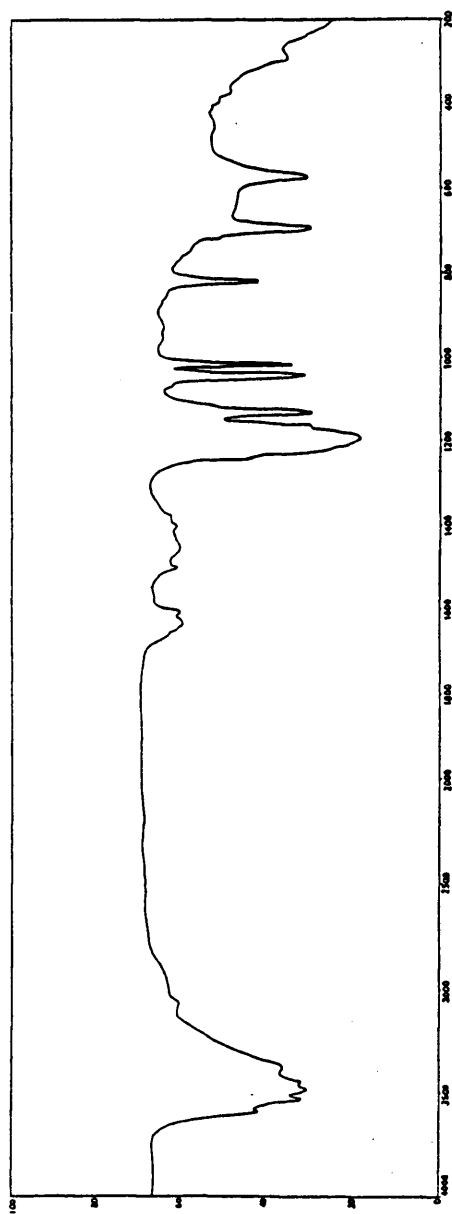


Figura V-18B.- Espectro infrarrojo del hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 dihidratado. Fase β .
(Impurificada por la Fase α).

tabla V-26- desdoblada en dos, mientras que en el espectro de la sal neutra se registran tres bandas, una de ellas con tres hombros.

Las vibraciones debidas al sistema de dobles enlaces conjugados presentes en el núcleo aromático se encuentran en la zona de 1400 a 1600 cm^{-1} . Son bandas de intensidad débil. Las bandas de combinación (1750-1930 cm^{-1}) características de los fenilos sustituidos en para, son también muy débiles.

A 1650 y 3500 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de deformación y tensión, respectivamente, de los OH asociados del agua presente en el compuesto.

El espectro infrarrojo de la fase β de la hidroxisal es idéntico al descrito anteriormente, excepto en la zona en la que aparecen las vibraciones de los OH- no asociados.

La figura V-18b muestra el infrarrojo de la fase β en esta zona. Las tensiones de los grupos OH de la hidroxisal se encuentran a diferente frecuencia que en la otra modificación, en la que aparecen nuevas vibraciones a 3420 y 3480 cm^{-1} .

La fase β no se consiguió pura en ninguna experiencia. Por tanto, en la figura V-18b aparecen las vibraciones de tensión de los OH debidos a las dos fases presentes. Así no son tres, sino cinco las vibraciones observadas. Podemos suponer que el hecho que origina la existencia de dos modificaciones cristalinas es la diferente posición de los grupos OH en la red.

V. 3- e.- COMPORTAMIENTO TERMICO.

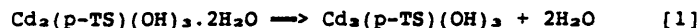
El comportamiento térmico que se detalla a continuación se repite en todas las experiencias realizadas, excepto en aquellas en las que las muestras fueron obtenidas mediante

hidrólisis amoniacal de soluciones del p-toluensulfonato de cadmio. Estas experiencias dieron lugar a la que hemos denominado fase β .

*- Atmósfera dinámica de aire.

El hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1, pierde en primer lugar el agua de hidratación, a continuación los grupos OH^- se desprenden en forma de agua, y se produce la combustión del grupo orgánico. Finalmente, se produce la descomposición de los sulfatos.

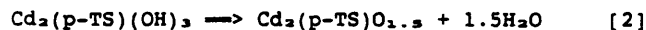
Su comportamiento térmico puede expresarse mediante el siguiente esquema de reacciones:



Esta reacción, que se produce entre 95 y 110°C, es endotérmica. La pérdida de peso correspondiente a las dos moléculas de agua, determinadas mediante análisis químico de las muestras es del 7.45%, y la observada experimentalmente es del 6.51%, aunque varía ligeramente de unas muestras a otras.

Como se ve en la figura V-19, el proceso tiene lugar en un pequeño intervalo de temperatura, y sin inflexiones.

La hidroxisal anhidra resultante es estable hasta temperaturas próximas a 250°C, temperatura a la cual se produce la pérdida de los grupos OH . El espectro infrarrojo del compuesto, es el que se muestra en la figura V-20-, en él se observa un nuevo desdoblamiento en las vibraciones de tensión del grupo SO_3 , a 1160 cm^{-1} , en esta zona, el compuesto dihidratado -ver figura V-18- presenta un hombro.



Se trata de otro proceso endotérmico que conduce a la formación de un oxi-p-toluensulfonato de cadmio, cuyo diagrama

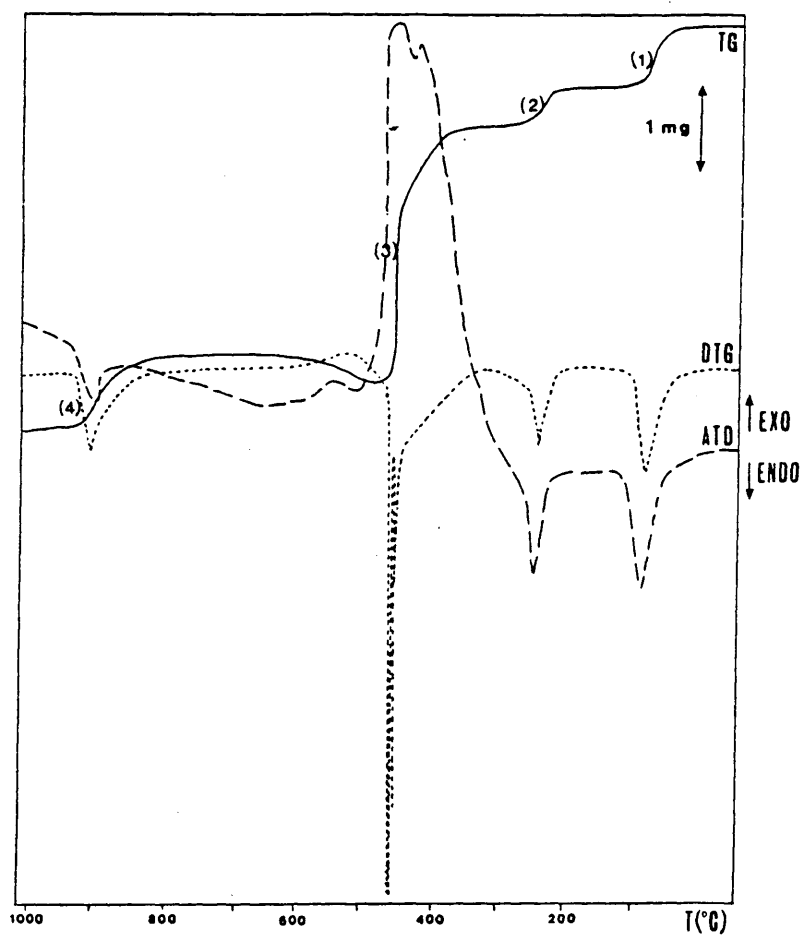


Figura V-19.- Descomposición térmica del hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 dihidratado en aire. Fase α .

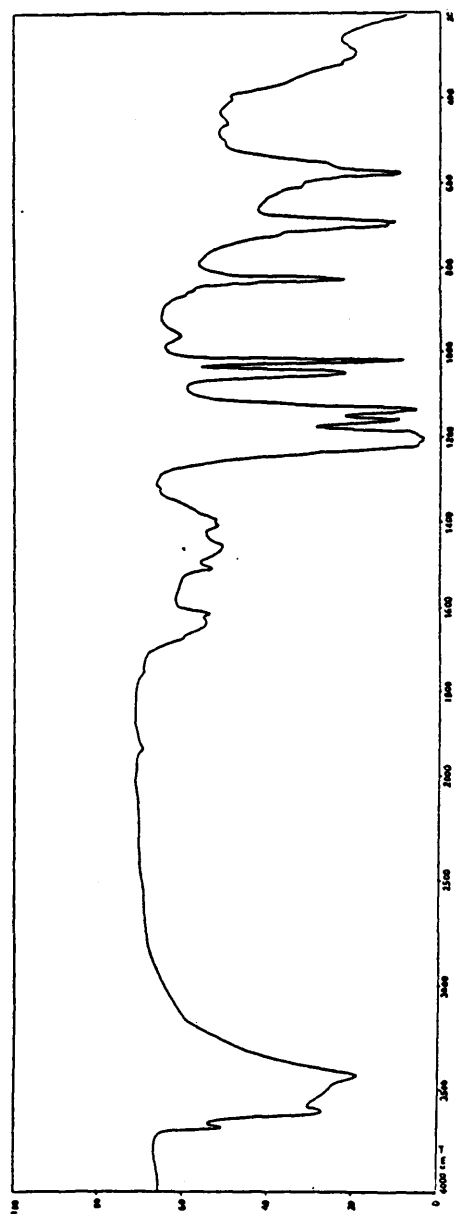


Figura V-20.- Espectro infrarrojo del hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 anhidro. Fase α .

TABLA V-27.- LECTURA DEL DIAGRAMA DE RAYOS X DEL RESIDUO
DEL TRATAMIENTO TERMICO DEL HIDROXI-P-TOLUENSULFONATO DE
CADMIO A 350°C.

<u>d_{obs} (Å)</u>	<u>I/I_o</u>
18.2190	100
9.2126	12
5.1507	6
4.2302	12
3.8338	15
2.6827	30
2.3382	22
1.6543	18
1.4116	6

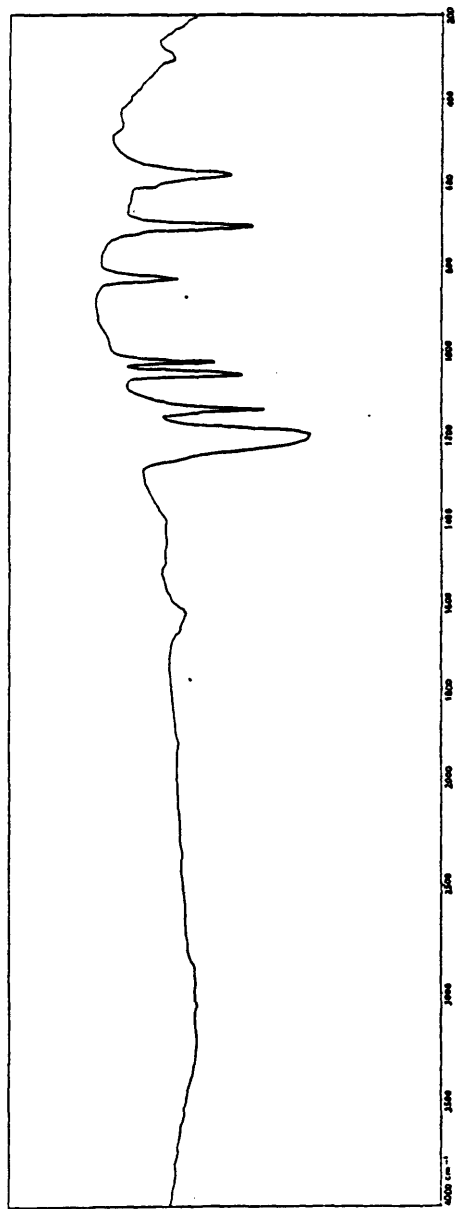


Figura V-21.- Espectro infrarrojo del oxi-p-toluensulfonato de cadmio.

de Rayos X se recoge en la tabla V-27 y cuyo espectro en la zona del infrarrojo se muestra en la figura V-21. Al comparar dicho espectro con el de la hidroxisal, desaparecen, logicamente, las bandas del agua, y las debidas al grupo sulfónico no se desdoblan.

La reacción lleva consigo una variación de peso calculada del 6.04% y la pérdida encontrada experimentalmente es del 6.16%.

La oxisal aislada es estable hasta 500°C. A esa temperatura se produce un violento efecto exotérmico, durante el cual la temperatura de la muestra aumenta casi 40°C. El proceso lleva consigo la combustión del radical orgánico y durante el mismo se desprenden subproductos volátiles que no fueron identificados. La reacción que tiene lugar es la siguiente:

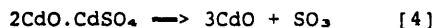


La variación de peso observada es del 27.63%, ligeramente superior a la calculada que es del 26.16%.

El oxisulfato 2/1 de cadmio es el descrito por Walter Levy en 1974 (100) que fue aislado como producto de descomposición de un hidroxisulfato de cadmio 1/1.

En el TG, se observa un aumento de peso de la muestra, ya que en el momento en que termina la combustión, -y debido probablemente a la atmósfera reductora creada en esa zona- el residuo que queda en forma de sulfuro o sulfito (no aislado) se oxida a continuación -como se observa en el ATD, se produce un pequeño efecto exotérmico-, dando lugar al producto que caracterizamos como $2\text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$ mediante difracción de Rayos X (ASTM 26-382) y espectroscopía IR.

Finalmente, a 930°C se produce un nuevo proceso endotérmico:



A esta temperatura se descomponen los sulfatos, y se obtiene el óxido de cadmio, aunque en estudios anteriores (101), esta descomposición no se aprecia hasta 1150°C. La pérdida calculada es del 17.19% y la observada del 16.02%. En el residuo a 1000°C se identifica -mediante difracción de Rayos X- CdO (ASTM 5-0640) como único producto de descomposición.

*- Atmósfera dinámica de nitrógeno.

El proceso no varía en las reacciones [1] y [2] pero el [3] es diferente, ya que no se produce la combustión del radical orgánico, sino una descomposición endotérmica en tres etapas, con velocidades máximas de descomposición a 520, 570 y 640°C. Como se ve en la figura V-22 los tres procesos no son separables, y la pérdida de peso es continua hasta 1000°C.

El residuo a 1000°C se caracteriza mediante difracción de Rayos X como carbono elemental (ASTM 26-1081) sin embargo, la pérdida de peso no puede calcularse, ya que como se ve en la figura V-22, la muestra sigue perdiendo peso a esa temperatura.

La reacción no es estequiométrica y las semireacciones que se producen en la descomposición del grupo orgánico no permiten proponer un esquema claro.

La aparición de carbono elemental ya había sido observada por Meisel y col. (28) en la descomposición del bencenosulfonato de cadmio en atmósfera inerte, donde a 870°C caracterizan el residuo como sulfuro de cadmio y carbono.

En nuestro caso se hicieron descomposiciones parciales a 800 y 900°C para ver la composición del residuo obtenido, encontrando en ambos, carbono elemental con trazas de sulfuro y de óxido de cadmio; sin embargo a 1000°C únicamente queda carbono elemental, esto es debido a que, aunque el sulfuro de cadmio descompone a 1470°C, en atmósfera de nitrógeno sublima a 980°C. En el DTG se observan dos máximos de descomposición a

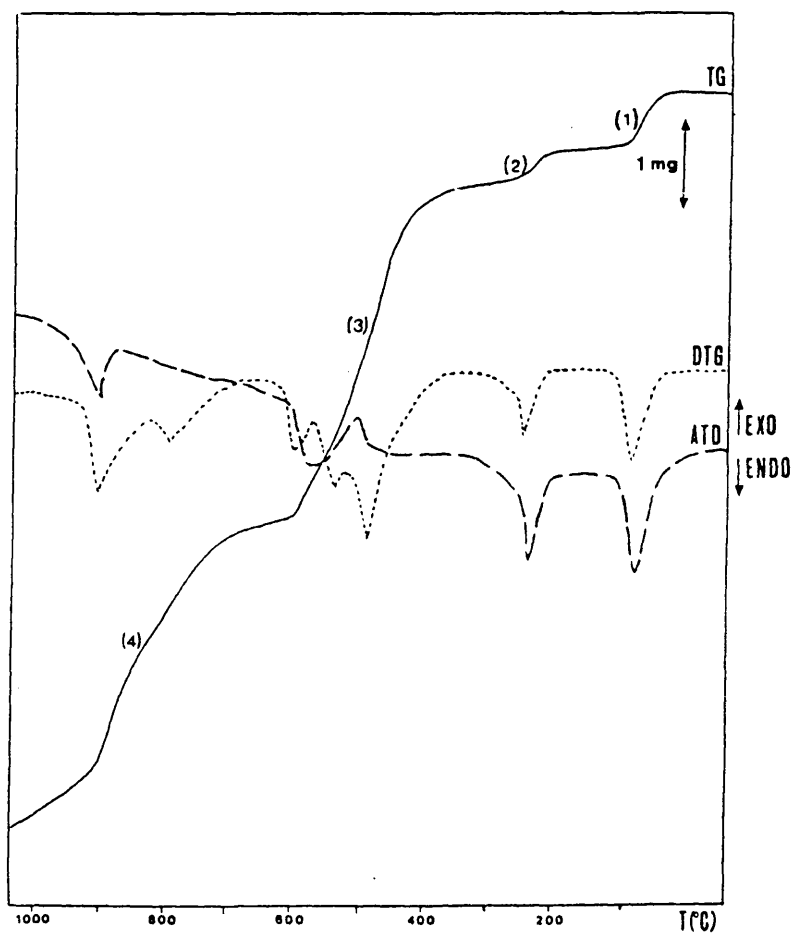


Figura V-22.- Descomposición térmica del hidroxip-toluensulfonato de cadmio en corriente de nitrógeno (50 ml/minuto).

835 y 940°C, que se reflejan en el ATD con un único efecto endotérmico a 940°C.

*- Descomposición térmica de la modificación β .

En la descomposición térmica de las muestras obtenidas por hidrólisis amoniacal, la diferencia se encuentra en la reacción [2]. En la figura V-23 se observa que la pérdida de agua de hidratación se produce de la forma expuesta, y la combustión o descomposición del grupo orgánico es también similar. Sin embargo el desprendimiento de los grupos OH tiene lugar en dos etapas. La primera se produce antes de 220°C y la segunda es idéntica a la descrita anteriormente. En conjunto, las dos pérdidas de peso representan un 6.20%, esto es 1.5 moléculas de agua. El primer proceso, el que se produce a 220°C, se hace más pronunciado a medida que en los diagramas de Rayos X aparecen las líneas de la modificación β con mayor intensidad. Esto se refleja en el ATD con dos efectos endotérmicos claramente diferenciados, la presencia del segundo se debe, como ya se ha indicado, a que la modificación β no se pudo aislar.

Podemos, por tanto, indicar que la modificación alotrópica β tiene existencia real, y que la diferencia con el hidroxip-toluensulfonato de cadmio 3/1 dihidratado estriba, probablemente, en la situación de los grupos OH del compuesto. El espectro de difracción de Rayos X varía, se modifican las bandas de absorción en el infrarrojo que corresponden a las tensiones de los OH no asociados presentes en el compuesto, y finalmente parece que la temperatura de la deshidroxilación es menor para esta fase β . Sin embargo, el hecho de no haber obtenido pura la fase β hace que este hecho no se pueda demostrar de forma concluyente.

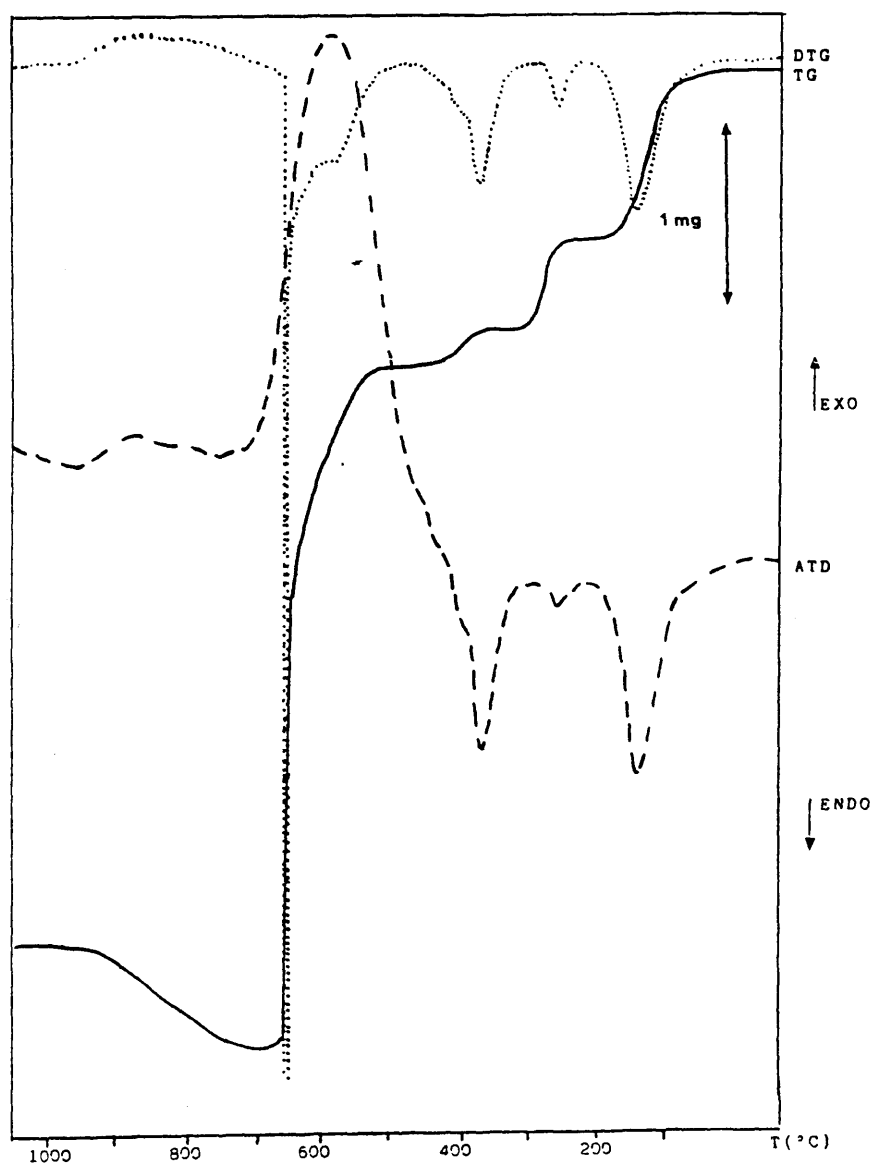


Figura V-23.- Descomposición térmica de la fase g del hidroxip-toluen-sulfonato de cadmio 3/1.

VI.- CONCLUSIONES.

VI.- CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se ha abordado el estudio de la preparación y caracterización de los p-toluensulfonatos de cobalto (II), níquel (II), y cadmio (II), y de las sales básicas que se obtienen al hidrolizar estos compuestos. Los resultados obtenidos, que se han expuesto y discutido en esta Memoria, permiten establecer las siguientes conclusiones.

- Los p-toluensulfonatos de cobalto (II), níquel (II) y cadmio (II), se han obtenido por reacción de disoluciones acuosas de ácido p-toluensulfónico con los carbonatos metálicos correspondientes, y posterior evaporación -a temperatura ambiente- de las disoluciones.

- El análisis químico de estos compuestos conduce a establecer sus fórmulas como $M(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, siendo $M = \text{Co, Ni, Cd}$.

- Estos tres productos son insolubles en disolventes orgánicos apolares tales como acetona, tolueno, CCl_4 , eter etílico y cloroformo; y son solubles en agua, alcohol etílico y alcohol n-butílico. La solubilidad disminuye al hacerlo la polaridad del disolvente y aumenta a medida que lo hace el radio iónico del catión.

- La estructura cristalina del p-toluensulfonato de cobalto se ha resuelto por difracción de Rayos X empleando el método del cristal único. Cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$, con parámetros $a = 25.207(2) \text{ \AA}$, $b = 6.303(1) \text{ \AA}$, γ , $c = 6.982(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.69(1)^\circ$. La medida de la celdilla unidad del p-toluensulfonato de níquel hexahidratado puso de manifiesto que éste compuesto es isomorfo con el de cobalto.

- El cobalto, en coordinación octaédrica, se rodea de las seis moléculas de agua, y estos poliedros se unen a los grupos sulfónicos mediante enlaces de hidrógeno.

- En el espectro infrarrojo del p-toluensulfonato de cobalto las vibraciones de tensión y de deformación del grupo SO_3 no aparecen desdobladas, lo cual indica que la simetría C_{3v} original se mantiene. Las bandas asignadas a las tensiones y deformaciones del H_2O , se desdoblan, lo que confirma el hecho de que en la estructura se hayan encontrado longitudes diferentes para los enlaces de hidrógeno. Como consecuencia de la isomorfía, el espectro infrarrojo del compuesto de níquel es idéntico al de cobalto.

- Las medidas de susceptibilidad magnética confirman que los átomos de cobalto y de níquel se encuentran en un entorno octaédrico de campo débil creado por las seis moléculas de agua de cristalización que los rodean en la estructura.

- Al descomponerse el p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado, pierde las seis moléculas de agua en una sola etapa, siendo la variación de entalpía de la reacción de deshidratación de 41.458 KJ/mol de agua. La pérdida del grupo orgánico se produce a 500°C , y el residuo final del tratamiento a 900°C es Co_3O_4 cuando la descomposición tiene lugar al aire, y una mezcla de sulfuro de cobalto, cobalto metálico y carbono elemental si el tratamiento se lleva a cabo en corriente de nitrógeno.

- A diferencia del compuesto isomorfo de cobalto, en la descomposición del p-toluensulfonato de níquel hexahidratado la deshidratación transcurre en dos etapas no separables. La primera, a 125°C lleva consigo la pérdida de cuatro moléculas de agua y en la segunda, a 145°C , se desprenden las dos restantes; de la variación de entalpía se obtiene un valor de 58.702 KJ/mol de agua. La sal anhidra resultante, es estable

hasta temperatura próxima a los 600°C. Cuando la experiencia se lleva a cabo en corriente de nitrógeno se obtiene una mezcla de NiO y sulfuro de níquel, mientras que al realizar la experiencia en atmósfera de aire el residuo está formado únicamente por óxido de níquel.

- La determinación de la estructura mediante difracción de Rayos X, utilizando el método del cristal único, del p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado muestra que presenta simetría monoclinica grupo espacial $P2_1/n$, con parámetros $a = 15.490(3)$ Å, $b = 6.312(6)$ Å, $c = 23.044(4)$ Å y $\beta = 94.83(1)^\circ$.

- El poliedro de coordinación del cadmio es un octaedro, ligeramente distorsionado, con seis átomos de oxígeno en sus vértices, de los cuales cinco corresponden a moléculas de agua y el sexto pertenece a un ión sulfonato. El átomo de oxígeno de la molécula de agua no unida al cadmio forma cuatro enlaces de hidrógeno. Es dador en los enlaces que forma con dos grupos sulfonatos, que corresponden a distintas unidades asimétricas, y es aceptor en los enlaces del poliedro de coordinación del cadmio.

- En el espectro infrarrojo del p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado la tensión y deformación asimétricas del grupo SO_3 aparecen desdobladas como consecuencia de las dos simetrías que presenta este grupo $-C_{3v}$ y C_{∞} en la molécula. En la banda que se asigna a la tensión de los grupos OH, aparecen, asimismo, dos hombros a mayores frecuencias (3635 y 3668 cm^{-1}) y en la vibración de deformación se aprecian dos bandas a 1600 y 1623 cm^{-1} asignables a las moléculas de agua coordinadas y "libre" que, como se deduce de los datos estructurales, están presentes en el compuesto.

- Las seis moléculas de agua del p-toluensulfonato de cadmio se pierden en una sola etapa, a 100°C. La variación de entalpía de la deshidratación da un valor de 50.619 KJ/mol de

agua. La sal anhidra se descompone a 500°C. A 650°C, en corriente de nitrógeno se obtiene sulfuro de cadmio con trazas de partículas carbonosas, mientras que en atmósfera de aire, es un oxisulfato de cadmio que se descompone en óxido de cadmio a 1000°C.

- La hidrólisis de los p-toluensulfonatos de cobalto y cadmio se ha llevado a cabo utilizando agentes hidrolizantes fuertes y a volumen fijo. Los modelos propuestos son concordantes con nuestros resultados experimentales.

- En el caso de la sal básica de níquel, que se obtuvo por hidrólisis amoniacal, fue necesario elaborar un nuevo modelo teórico para el caso en el que el agente hidrolizante forma complejos con el catión en las aguas madres. Las ecuaciones propuestas también se ajustan a los resultados encontrados.

- La hidrólisis de disoluciones de p-toluensulfonato de cobalto conduce a la formación de una única fase cristalina de fórmula $\text{Co}_2(\text{pTS})_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

- El hidroxip-toluensulfonato de cobalto obtenido es un sólido verde microcristalino de simetría ortorrómbica, con parámetros $a = 17.285(3) \text{ \AA}$, $b = 16.194(8) \text{ \AA}$, $c = 6.767(1) \text{ \AA}$.

- El espectro infrarrojo muestra que la simetría C_{2v} original del grupo sulfónico se reduce, ya que aparecen desdoblamientos en sus modos degenerados. Por otra parte, el espectro presenta una banda a 3640 cm^{-1} que se asigna a la vibración de tensión de los grupos OH no asociados, que es característica de las sales básicas.

- El proceso de descomposición térmica del hidroxip-toluensulfonato de cobalto tiene lugar en cinco etapas. Obteniéndose a 1000°C, en corriente de nitrógeno, una mezcla de sulfuro de cobalto, cobalto metálico y carbono en estado elemental, mientras que en atmósfera de aire el producto final

es óxido de cobalto.

- El hidroxip-toluensulfonato de níquel únicamente se pudo aislar como fase pura, cuando disoluciones de p-toluensulfonato de níquel hexahidratado se hidrolizan con hidróxido amónico; al realizar la hidrólisis con hidróxidos alcalinos se obtiene $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ó mezclas de éste con la sal básica.

- El compuesto, de fórmula $\text{Ni}_2(\text{p-TS})_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se presenta en forma de polvo verde microcristalino, de densidad 1.68 g/cc. El cálculo de sus parámetros reticulares, a partir de un diagrama de polvo, condujo a una celdilla unidad de simetría tetragonal con parámetros $a = b = 8.093(2) \text{ \AA}$, $c = 17.256(7) \text{ \AA}$.

- El espectro infrarrojo de la hidroxisal muestra una gran semejanza con el de la sal neutra de partida, observándose en él que las vibraciones correspondientes a los modos degenerados del grupo SO_3 no se desdoblan, manteniendo éste por tanto la simetría C_{3v} . A 3680 cm^{-1} aparece la banda que se asigna a los OH^- no asociados.

- Las medidas magnéticas indican que tanto el Co^{2+} como el Ni^{2+} se encuentran en un entorno octaédrico de campo débil.

- La descomposición térmica del hidroxip-toluensulfonato de níquel origina como producto final una mezcla de sulfato y óxido de níquel en atmósfera de aire; y sulfuro de níquel, níquel metálico y carbono elemental cuando la experiencia se realiza en corriente de nitrógeno.

- En la hidrólisis de soluciones de $\text{Cd}(\text{p-TS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se ha obtenido un único compuesto cuya fórmula es $\text{Cd}_2(\text{pTS})(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que presenta dos modificaciones estructurales -fase α y fase β - en función del método de preparación.

- El compuesto obtenido mediante hidrólisis rápida -fase α - es un polvo blanco microcristalino, de simetría monoclinica, con parámetros $a = 15.1815(2) \text{ \AA}$, $b = 17.2717(4) \text{ \AA}$, $c = 5.4822(1) \text{ \AA}$, $\beta = 98^\circ 13'54''$.

- Cuando la hidrólisis se lleva a cabo con hidróxido amónico se obtiene la fase β mezclada con trazas de la fase α . Su diagrama de Rayos X es diferente. Presenta menos líneas de difracción y es mucho más cristalino.

- El espectro infrarrojo de la fase α , presenta la banda del agua desdoblada a 3384, 3556 y 3586 cm^{-1} , mientras que la fase β tiene, además, hombros a 3420 y 3480 cm^{-1} lo que indica que los grupos OH^- no son equivalentes. Por otra parte, mientras en la fase α las bandas correspondientes a la tensión y deformación del grupo SO_3 están desdobladas, en la fase β no se aprecian desdoblamientos en sus modos degenerados, ya que las vibraciones de ambas fases se superponen dando lugar a una banda ancha centrada a 1200 cm^{-1} .

- La hidroxisal es estable hasta temperaturas próximas a los 100°C y el compuesto anhidro resultante lo es hasta 250°C. La deshidroxilación conduce a un oxisulfonato -cristalino- que se transforma, a 500°C, en un oxisulfato de cadmio 1/2 (sal/óxido). Si la experiencia se lleva a cabo en atmósfera de aire se obtiene CdO como residuo final, mientras que en corriente de nitrógeno se forma sulfuro de cadmio, que sublima a 940°C y como consecuencia, no se aísla ningún residuo.

VII.- BIBLIOGRAFIA.

VII.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- FALDER RIVERO, A.- Tesis Doctoral, U.C.M. Madrid, 1981.
- 2.- PALACIOS VIDA, M. A.- Tesis Doctoral, U.C.M. Madrid, 1978.
- 3.- GUERRERO LAVERAT, A.; FALDER RIVERO, A.; GUTIERREZ RIOS, E.- An. Quim., 75, 213 (1979).
- 4.- GUERRERO LAVERAT, A.; FALDER RIVERO, A.; GUTIERREZ RIOS, E.- An. Quim., 75, 205 (1979).
- 5.- GUERRERO LAVERAT, A.; FALDER RIVERO, A.; GUTIERREZ RIOS, E.- An. Quim., 75, 209 (1979).
- 6.- SUTTER.- "The Organic Chemistry of Sulfur". Wiley, New York, 1944.
- 7.- CHARBONNIER, F.; FAURE, R.; LOISELEUR, H.- Acta Cryst., B.34, 1504 (1978).
- 8.- CHARBONNIER, F.; FAURE, R.; LOISELEUR, H.- Acta Cryst., B.31, 2693 (1975).
- 9.- RAMIREZ, A.; GOMEZ DE AGÜERO, M. L.; GUERRERO, A.; JEREZ, A.- Termochim. Acta, 124, 9 (1988).
- 10.- GUERRERO, A.; RAMIREZ, A.; JERONIMO, A.; SANTOS, A.; FLORENCIO, F.; MARTINEZ-CARRERA, S; GARCIA BLANCO, S.- Inorg. Chim. Acta, 128, 113 (1987).

- 11.- BOMBIN CASTREJON, M.- Tesina, U.C.M. Madrid, 1983.
- 12.- FERNANDEZ CORTES, L.- Tesina, U.C.M. Madrid, 1985.
- 13.- LAWRANCE, G. A.- Chem. Rev., 86, 17 (1986).
- 14.- CHARBONNIER, F; FAURE, R.; LOISELEUR, H.- Acta Cryst., B.33, 1478 (1977).
- 15.- ALLEYNE, C. S., O'SULLIVAN MAILER, R; THOMPSON, R. C.- Can. J. Chem., 52, 336 (1974).
- 16.- HARGREAVES, A.- Acta Cryst., 10, 191 (1975).
- 17.- GROTH, P.- "Chemische Kristallographie", 4, 297 Leipzig, Engelmann, 1906-19.
- 18.- BROMHEAD, J. M.; NICOL, A. D.- J. Acta Cryst., 1, 88 (1948).
- 19.- COULDWELL, C.; PROUT, K.; ROBEY, D.; TAYLOR, R.; ROSSOTTI, F. J. C.- Acta Cryst., B.34, 1491 (1978).
- 20.- BELLAMY, J. L.- "The Infrared Spectra of Complex Molecules", p. 288-302. Methuen and Co., London, 1954.
- 21.- COLTHUP, N. B.- J. Opt. Soc. Amer., 40, 397 (1950).
- 22.- DETONI, S.; HADZI, D.- Spectrochim. Acta, 11, 601 (1957).
- 23.- ARDUINI, A. L.; GARNETT, M; THOMPSON, R.C.; WONG, T. C. T.- Can. J. Chem., 53, 3812 (1975).
- 24.- TAYLOR, J. M.; THOMPSON, R. C.- Can. J. Chem., 49, 511 (1971).
- 25.- HAYNES, J. S.; SAMS, J. R.; THOMPSON, R. C.- Can. J.

Chem., 59, 669 (1981).

26.- CHARBONNIER, F.- Ann. Chim., 6, 405 (1971).

27.- CHARBONNIER, F.- J. of Thermal Anal., 6, 45 (1974).

28.- MEISEL, T.; MELYKUTI, Cs.; HALMOS, Z.- J. of Thermal Anal., 9, 261 (1976).

29.- GAL, S.; MEISEL, T.; HALMOS, Z.; ERDEY, L.- Mikrochim. Acta, 4-5, 903 (1966).

30.- MEISEL, T.; GAL, S.; HALMOS, Z.; ERDEY, L.- Mikrochim. Acta, 1, 31 (1967).

31.- SALAS-PEREGRIN, J. M.; SUAREZ-VARELA, J.- J. of Thermal Anal., 29, 515 (1984).

32.- FEITKNECHT, W.- Helv. Chim. Acta, 18, 28 (1934).

33.- FEITKNECHT, W.- Forts. Chem. Fors., 2, 670 (1953).

34.- WOLF, P. M.- Acta Cryst., 6, 359 (1953).

35.- NOWACKI, W.; SILVERMAN, J.- Acta Cryst., 10, 787 (1957).

36.- OSWALD, W.; FEITKNECHT, W.- Helv. Chim. Acta, 47, 272 (1964).

37.- AEBI, F.- Helv. Chim. Acta, 31, 369 (1948).

38.- FEITKNECHT, W.; FISCHER, G.- Helv. Chim. Acta, 19, 1242 (1936).

39.- FEITKNECHT, W.; FISCHER, G.- Helv. Chim. Acta, 18, 40, (1935).

- 40.- BESSON, J.; REESE, G.- Bull. Soc. Chim. Fr., 336, (1959).
- 41.- DUBLER, E.; OSWALD, H. R.- Naturwissenschaften, 56, 327 (1969).
- 42.- LECOCQ, R.; GLIBERT, J.; BRECKPOT, R.- Bull. Soc. Chim. Belges, 80, 563 (1971).
- 43.- TORRES GOMEZ, M. P.; GARCIA MARTINEZ, O.- An. Quim., 73, 354 (1977).
- 44.- TORRES GOMEZ, M. P.; GARCIA MARTINEZ, O.; GUERRERO LAVERAT, A.- An. Quim., 73, 365 (1977).
- 45.- GUERRERO LAVERAT, A.; PALACIOS VIDA, M. A.; RAMIREZ GARCIA, A.; GARCIA MARTINEZ, O.- An. Quim., 79B, 149 (1983).
- 46.- GUERRERO LAVERAT, A.; PALACIOS VIDA, M. A.; RAMIREZ GARCIA, A.; GARCIA MARTINEZ, O.- An. Quim., 79B, 153 (1983).
- 47.- PALACIOS VIDA, M. A.; GUERRERO LAVERAT, A.; GARCIA MARTINEZ, O.; GUTIERREZ RIOS, E.- An. Quim., 70, 125 (1974).
- 48.- LOÜER, M.; LOÜER, D.; GRANDJEAN, D.- Acta Cryst., B29, 1696 (1973).
- 49.- GALLEOT, P.; PRETTRE, M.- Bull. Soc. Chim. Fr., 2, 407 (1969).
- 50.- JACOB, M.; RIQUIER, Y.- Metallurgie IX, 3, 127 (1972).
- 51.- FEITKNECHT, W.; REINMANN, R.- Helv. Chim. Acta, 34, 2255 (1951).
- 52.- KIRACOSYAN, A. K.- Russ. J. Inorg. Chem., 7, 1327 (1962).
- 53.- WALTER LEVY, L.; GROULT, D.- Bull. Soc. Chim. Fr., 11,

3868 (1970).

54.- FEITKNECHT, W.- *Helv. Chim. Acta*, 29, 1807 (1946).

55.- KIRACOSYAN, A. K.- *Russ. J. Inorg. Chem.*, 9, 316 (1963).

56.- RAMAMURTHY, P.; SECCO, E. A.- *Can. J. Chem.*, 48, 2656 (1970).

57.- SRIVASTAVA, O. K.; SECCO, E. A.- *Can. J. Chem.*, 45, 579 (1967).

58.- SRIVASTAVA, O. K.; SECCO, E. A.- *Can. J. Chem.*, 45, 1375 (1967).

59.- WALTER LEVY, L.; GROULT, D.- *Compt. Rend.* 265, 715 (1967).

60.- WALTER LEVY, L.; GROULT, D.- *Compt. Rend.* 267, 310 (1968).

61.- ZURANO HERNANDEZ, G.; GARCIA MARTINEZ, O.; GUERRERO LAVERAT, A.; GUTIERREZ RIOS, E.- *An. Quim.*, 70, 135 (1974).

62.- FEITKNECHT, W.; GERBER, M.- *Helv. Chim. Acta*, 28, 1454 (1945).

63.- DENK, G.- *Ber. Deutsc. Chem. Ges.*, 82, 336 (1949).

64.- MARGULIS, E. V.; SHOKAREV, M. M.; BEISKEEVA, L. I.; VERSNININA, F. I.- *Russ. J. Inorg. Chem.* 15, (2), 195 (1970).

65.- WALTER LEVY, L.; GROULT, D.; VISSER, J. W.- *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1-2, 67 (1964).

66.- LABARRE, J.; LOÜER, D; LOÜER, M; GRANDJEAN, D.- *Acta Cryst.*, 32, 3250 (1976).

- 67.- DENK, G.; DEWALD, W.- Z. Anorg. Chem., 294, 210 (1958).
- 68.- NGUYEN DU, M. M.; LOÜER, D.; WEIGEL, D.- C. R. Acad. Sc. Paris, 269, 1444 (1969).
- 69.- AUFFREDIC, J. P.; GARCIA MARTINEZ, O.; RODRIGUEZ ROLDAN, A. M.; LOÜER, D.- Thermochem. Acta, 57, 119 (1982).
- 70.- DIXON, N. E.; LAWRENCE, G. A.; LAY, P. A.; SARGENSON, A. M.; TAUBE, H.- Inorg. Synth. 24, cap. 5 (1985).
- 71.- KUPFERSCHMIDT, W. C.; JORDAN, R. B.- Inorg. Chem., 21, 2089 (1982).
- 72.- JACKSON, W. G.; LAWRENCE, G. A.; LAY, P. A.; SARGENSON, A. M.- Aust. J. Chem., 35, 1561 (1982).
- 73.- KIRK, R. E.; OTHMER, P. F.- "Encyclopedia of Chemical technology". Vol. 3, 2ª Ed. Interscience Publishers. New York (1963-69).
- 74.- BRAUER, G.- "Química Inorgánica Preparativa". Ed. Reverté. Barcelona, 1958.
- 75.- BAES, C. F. Jr.; MESMER, R. E.- "The Hydrolysis of Cations". J. Wiley and Sons. New York, 1976.
- 76.- FALDER RIVERO, A.; GUERRERO LAVERAT, A.; RAMIREZ GARCIA, A.; GUTIERREZ RIOS, E.- An. Quím., 80, 276 (1984).
- 77.- SCHWARZENBACH, Q.- "Las Complejones en el análisis químico". Ed. Atlas. Madrid, 1958.
- 78.- AYRES, G. H.- "Análisis Químico Cuantitativo". Ed. Castillo. Madrid, 1976.

79.- SALZBERG, L.; MORROW, T.; COHEN, D.; GRENN, J.- "Physical Chemistry". Acad. Press., 1969.

80.- WERNER, P. E.- Programa TREOR 4. University of Stockholm. S-106 91. Stockholm. Sweden. 1984.

81.- APPLEMAN, D. E.- U.S. Geological Survey. Washington D. C., P. B-216 188 (1973).

82.- WALKER, N.; STUART, D.- Acta Cris., A39, 158 (1983).

83.- MARTINEZ-RIPOLL, M.; CANO, F. H.- Programa PESOS. Instituto Rocasolano. C.S.I.C., Madrid (1975).

84.- "International Tables for X-ray Crystallography". Vol. IV, Kynoch Press. Birmingham (1974).

85.- STEWARD, J. M.; MACHIN, P. A.; DICKINSON, C. W.; AMMON, H. L.; HECK, H.; FLACK, C. K.- The X-ray 76 system. Computer Science Center. University of Maryland. College Park. Maryland (1976).

86.- NARDELLI, M. A.- Comput. Chem., 7, 95 (1983).

87.- MAIN, P.; FISKE, S. J.; HULL, S. E.; LESSINGER, L.; GERMAIN, G.; DECLERQ, J. P.; WOOLFSON, M. M.- MULTAN80 PROGRAMS, University of Louvain, Belgium 1980.

88.- NOVAK, A.- "Structure and Bonding 18". Cap: "Hydrogen Bonding in Solids". Springer-Verlag. Berlin- Heidelberg. New York. 1974.

89.- CONLEY, R. T.- "Espectroscopia Infrarroja". Ed. Alhambra. Madrid. 1978.

90.- PRETSCH, E.; CLERC, T.; SEIBL, J.; SIMON, W.- "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por

Métodos Espectroscópicos". Ed. Alhambra. Madrid. 1980.

91.- MICHEL, A.- "Phénomènes Magnetiques et Structure". Masson et Cia. Editeur. Paris. 1966.

92.- CRIADO, J. M.; MORALES, J.- Thermochim. Acta, 19, 305 (1977).

93.- SHARP, J. H.; BRINDLEY, G. W.; ACHAR, N. N.- J. Am. Ceram. Soc., 47, 379 (1966).

94.- FREEMAN, E. S.; CARROL, B.- J. Phys. Chem., 62, 394 (1958).

95.- JEREZ, A.- J. of Thermal Anal., 26, 315 (1983).

96.- DUBLER, E.; OSWALD, W.- J. Appl. Cryst., 3, 175 (1970).

97.- BUTLER, J. M.- "Ionic Equilibrium". Addison Wesley Publishing. Massachussets. 1964.

98.- BARNARD, A. K.- "Química Inorgánica". Bilbao. 1968

99.- Programa I.M.S.L.- Routine Name ZPOLR.- Centro de Cálculo U.C.M., Madrid.

100.- WALTER-LEVY, L.; GROULT, D.; VISSER, J. W.- Bull. Soc. Chim. Fr., 3-4, 383 (1974).